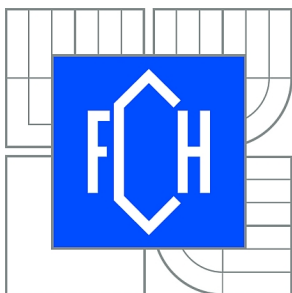




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

ANALÝZA ORGANICKÝCH MARKERŮ PRO IDENTIFIKACI ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÝCH AEROSOLŮ.

ANALYSIS OF ORGANIC MARKERS FOR IDENTIFICATION OF SOURCES OF ATMOSPHERIC
AEROSOLS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. KAMIL KŘŮMAL

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. ZBYNĚK VEČEŘA, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0034/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Ing. Kamil Křůmal	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	Ing. Zbyněk Večeřa, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Analýza organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů.

Zadání dizertační práce:

V disertační práci budou na vybraných lokalitách sledovány organické markery, které slouží pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů. Nejprve bude zhotovena rešerše týkající se organických markerů a na základě poznatků z rešerše budou vybrány vhodné markery, které identifikují hlavní antropogenní zdroje atmosférických aerosolů. Dalším cílem bude výběr a optimalizace analytických metod, které jsou potřebné pro analýzu vybraných sloučenin. Podle dosažených výsledků budou diskutovány zdroje aerosolů na vybraných lokalitách.

Termín odevzdání dizertační práce: 15.2.2011

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Kamil Křůmal
Student(ka)

Ing. Zbyněk Večeřa, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.6.2006

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Předkládaná disertační práce se zabývá organickými sloučeninami (markery), které slouží pro identifikaci zdrojů aerosolů. Teoretická část podává podrobný přehled organických markerů emitovaných z nejvýznamnějších zdrojů atmosférických aerosolů (spalování biomasy, spalování fosilních paliv a doprava), o odběru vzorků aerosolů a o analýze organických markerů pomocí analytických technik.

Byly sledovány především anhydridy monosacharidů (emise ze spalování biomasy) a polyaromatické uhlovodíky (emise z dopravy a z nedokonalého spalování). Další skupinou sledovaných organických markerů byly hopany a sterany (doprava, spalování uhlí) a mastné kyseliny (úprava masných výrobků). Markery byly sledovány ve velikostní frakci PM_{10} , protože z hlediska zdravotního působení aerosolu na člověka je tato frakce nejškodlivější.

Aerosoly byly odebírány ve dvou městech během zimy a léta 2009. Vysoké koncentrace aerosolu a organických sloučenin byly nalezeny v zimě vzhledem k vyššímu spalování biomasy, uhlí a jiného organického materiálu, v létě byla nejvýznamnějším zdrojem aerosolů doprava.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické markery, anhydridy monosacharidů, polyaromatické uhlovodíky, hopany, mastné kyseliny, diagnostické poměry, PM_{10} , atmosféra.

ABSTRACT

In this work the organic markers that serve for identification of sources of aerosols are monitored. Theoretic part deals with detailed survey of organic markers emitted from the most significant sources of atmospheric aerosols (biomass combustion, combustion of fossil fuels and traffic) as well as with sampling of aerosols and analysis of organic markers by analytical techniques.

Monosaccharide anhydrides (emissions from biomass combustion) and polyaromatic hydrocarbons (emissions from traffic and incomplete combustion) were observed especially. Hopanes and steranes (traffic, coal combustion) and fatty acids (cooking) were next groups of monitored organic markers. Markers were studied mainly in size fraction PM_{10} because this fraction of aerosols is the most harmful to human health.

Aerosols were sampled in two seasons (winter and summer) in two towns in 2009. Higher concentrations of aerosols and organic compounds were found in winter season, which resulted from increased combustion of biomass, coal and other organic material while traffic was the most significant source of aerosols in summer.

KEYWORDS

Organic markers, monosaccharide anhydrides, polyaromatic hydrocarbons, hopanes, fatty acids, diagnostic ratios, PM_{10} , atmosphere.

KŘŮMAL, K. *Analýza organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 102 s. Vedoucí disertační práce Ing. Zbyněk Večeřa, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval Ing. Zbyňku Večeřovi, CSc. za odborné vedení disertační práce, RNDr. Pavlu Mikuškovi, CSc. za konzultace a cenné rady při sepisování práce a Ústavu analytické chemie AV ČR za vytvoření pracovního zázemí. Tato práce byla podporována grantem Ministerstva životního prostředí (SP/1a3/148/08) a výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR (AV0Z40310501).

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Zdroje organických látek v aerosolu	8
2.1.1 Spalování biomasy	9
2.1.1.1 Spalování dřeva jehličnatých stromů	10
2.1.1.2 Spalování dřeva listnatých stromů	11
2.1.1.3 Spalování travin	12
2.1.2 Spalování uhlí	13
2.1.3 Spalování plastů	14
2.1.4 Doprava	15
2.1.5 Úprava masných výrobků	15
2.1.6 Diagnostické poměry	16
2.1.6.1 Diagnostické poměry pro PAU	16
2.1.6.2 Diagnostické poměry pro hopany	18
2.1.6.3 Anhydridy monosacharidů	18
2.2 Analýza organických sloučenin přítomných v aerosolu	19
2.2.1 Odběr aerosolu	19
2.2.2 Příprava vzorku pro analýzu	19
2.2.3 Analytické metody	23
3. CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE	26
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1 Chemikálie a standardy	27
4.2 Odběr aerosolů	28
4.3 Ekvilibrace a úprava filtrů	30
4.4 Příprava vzorků a analýza	30
4.4.1 Anhydridy monosacharidů	31
4.4.2 Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany	32
4.4.3 Monokarboxylové kyseliny	34
4.5 Limity detekce a meze stanovitelnosti pro analyzované sloučeniny	35
5. VÝSLEDKY A DISKUSE	37
5.1 Koncentrace OC a PM	37
5.2 Anhydridy monosacharidů	39
5.2.1 Hmotnostní koncentrace anhydridů monosacharidů	39
5.2.2 Spalování dřeva v Brně, Šlapanicích a okolí	44
5.2.3 Porovnání koncentrací anhydridů monosacharidů s hodnotami v literatuře	45

5.3	Polyaromatické uhlovodíky	48
5.3.1	Hmotnostní koncentrace PAU	48
5.3.2	Porovnání koncentrací polyaromatických uhlovodíků s hodnotami v literatuře	52
5.4	Hopany a sterany	59
5.4.1	Hmotnostní koncentrace hopanů a cholestanu	59
5.4.2	Porovnání koncentrací hopanů a steranů s hodnotami v literatuře	62
5.5	Diagnostické poměry pro PAU a hopany	65
5.6	Monokarboxylové kyseliny	66
5.6.1	Hmotnostní koncentrace monokarboxylových kyselin	66
5.6.2	Porovnání koncentrací monokarboxylových kyselin s hodnotami v literatuře	70
5.7	Organické sloučeniny v aerosolech v Brně a ve Šlapanicích	71
5.7.1	PM ₁ , organický uhlík, anhydridy monosacharidů, polyaromatické uhlovodíky, hopany a monokarboxylové kyseliny	71
5.7.2	Korelace.....	74
6.	ZÁVĚR	77
7.	SEZNAM POUŽITÝCH LITERÁRNÍCH ZDROJŮ	78
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	88
9.	PŘÍLOHY	89

1. ÚVOD

Aerosol je obecně definován jako heterogenní směs pevných nebo kapalných částic o velikosti v rozsahu 1 nm – 100 μm . Částice jsou do atmosféry emitovány z primárních zdrojů (primární aerosol) nebo vznikají reakcemi plyných sloučenin přímo v atmosféře (sekundární aerosol). Z hlediska zdravotního působení aerosolu na člověka byly definovány velikostní skupiny označované jako PM_x („Particulate Matter“, PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_1), kde částice o aerodynamickém průměru $x \mu\text{m}$ jsou separačním zařízením (impaktor, cyklon) odstraněny z analyzovaného vzduchu s účinností 50 %, přičemž částice menší jsou ve vzorku obsaženy téměř se 100 % účinností a částice větší nežli x jsou ve vzorku obsaženy s pravděpodobností blízkou se 0 [1].

V závislosti na aerodynamickém průměru částice rozlišujeme aerosol na hrubý, jemný a ultrajemný. Hrubý aerosol obsahuje částice s hodnotou aerodynamického průměru od 2,5 do 10 μm (PM_{10}). Tyto částice jsou z atmosféry odstraňovány většinou sedimentací. Jemné částice mají aerodynamický průměr menší než 2,5 μm , značí se jako $\text{PM}_{2,5}$. Částice menší než 0,1 μm se nazývají ultrajemné částice. Doba setrvání ultrajemných částic v atmosféře je velice krátká (méně než 1 hodina). Ultrajemné částice vznikají v důsledku vysokoteplotních procesů (např. hoření) a fotochemických reakcí v atmosféře a rychle koagulují za vzniku větších částic. Částice v rozmezí 0,1 – 1 μm jsou v atmosféře nejstabilnější a jsou z atmosféry odstraňovány převážně v dešťových srážkách [1,2].

Nebezpečí jemných a ultrajemných částic souvisí s jejich vysokou schopností usazování v dýchacím ústrojí. Hlavní cestou vstupu aerosolu do organismu jsou dýchací cesty. Hrubé částice jsou zadržovány v horních cestách dýchacích, zatímco jemné částice pronikají hlouběji do plic, průdušek a plicních sklípků. Bylo potvrzeno, že dlouhodobá expozice částic snižuje obranyschopnost člověka [2]. Aerosolové částice mohou také na sobě vázat toxické a karcinogenní sloučeniny, jako polyaromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenyly (PCB) a ostatní organochlorové sloučeniny. PAU byly jedny z prvních organických sloučenin, které byly identifikovány jako karcinogenní. Je známo, že se vzrůstající molární hmotností PAU roste karcinogenita a klesá akutní toxicita. Benzo[a]pyren byl prvním polyaromatickým uhlovodíkem, u kterého byla karcinogenita prokázána. Mezi podezřelé karcinogeny patří benzo[a]anthracen, chrysen, benzo[b]fluoranthén, benzo[j]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, indeno[1,2,3-c,d]pyren a dibenzo[a,h]anthracen [3]. Nařízení vlády č. 429/2005 Sb. stanovuje maximální průměrné imisní limity pro benzo[a]pyren za kalendářní rok na 0,001 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [4]. Kromě nepříznivých dopadů na lidské zdraví mají aerosolové částice také vliv na snížení viditelnosti, rozptylují a odrážejí sluneční záření a tvoří mraková kondenzační jádra [2,5,6].

Většinu hmotnosti atmosférického aerosolu tvoří sulfáty, nitráty, amonné ionty, organický materiál, materiál zemské kůry, mořská sůl a voda. V jemném aerosolu jsou přítomny především sulfáty, amonné ionty, organický a elementární uhlík a některé kovy. Naopak materiál zemské kůry (např. křemík, vápník, hořčík, hliník, železo) a bioaerosol (pyl, spory, části rostlin) jsou přítomny většinou v hrubém aerosolu. Velmi různorodé chemické složení má městský aerosol, což je dáno tím, že k jeho tvorbě přispívá mnoho různých zdrojů [1].

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Zdroje organických látek v aerosolu

V atmosféře se nachází mnoho organických sloučenin vázaných na aerosolové částice, které jsou produkovány nejrůznějšími zdroji (Tabulka 1): primární (přírodní, antropogenní) a sekundární (reakce v atmosféře) [7]. Mezi přírodní zdroje částic lze zařadit lesní požáry a vulkanickou činnost. Antropogenními zdroji aerosolu jsou např. spalování ropy, plynu, fosilních paliv, dřeva nebo odpadů, dále automobilová doprava, průmysl, skládky odpadů a další. Abychom uvedené zdroje aerosolů mohli od sebe odlišit a zcela jasně je identifikovat, musíme z velkého množství organických látek přítomných v částicích aerosolu vybrat organické sloučeniny, tzv. molekulové markery, které jednoznačně daný zdroj určují.

Tabulka 1: Zdroje organických sloučenin v aerosolové frakci v atmosféře [1,7].

Organické sloučeniny	Zdroje aerosolů
Alkany a alkeny	Spalování, doprava, petrochemie
Substituované benzeny	Spalování, doprava, rafinerie, chemické provozy
Organické kyseliny	Živočišný tuk, spalování biomasy, mikrobiální procesy
Chlorované sloučeniny	Pesticidy, průmysl, spalovací procesy
Dusíkaté a kyslíkaté heterocyklické sloučeniny	Spalování
Polycyklické aromatické uhlovodíky	Spalování
Substituované fenoly	Spalování, doprava
Karbonylové sloučeniny (aldehydy, ketony)	Doprava, spalování, mikrobiální procesy
Alkoholy	Spalování, přímé emise z biomasy
Alkylnitřily	Spalování
Vosky	Spalování biomasy (rostlinné vosky)
Triterpenylalkanoáty	Spalování biomasy (tropická vegetace)
Triacylglyceridy	Spalování biomasy, vaření
Methoxyfenoly	Spalování biomasy obsahující lignin
Anhydridy monosacharidů	Spalování biomasy obsahující celulosu

Cholesterol	Vaření
Fytosteroly	Spalování vyšších rostlin
Triterpenoidy	Spalování vyšších rostlin
Diterpenoidy (pryskyřičné kyseliny)	Spalování vyšších rostlin
Hopany, sterany	Doprava

2.1.1 Spalování biomasy

Biomasa je definována jako hmota rostlinného nebo živočišného původu. V současné době se tímto pojmem zjednodušeně označuje rostlinná biomasa využitelná pro energetické účely.

Organické sloučeniny se do atmosféry z biomasy emitují přímým vypařováním a během spalování. Spalování biomasy je důležitým primárním zdrojem částic v atmosféře. Složení emisí částic ze spalování biomasy je vysoce variabilní, protože emise jsou závislé na chemickém složení daného paliva a spalovacích podmínkách.

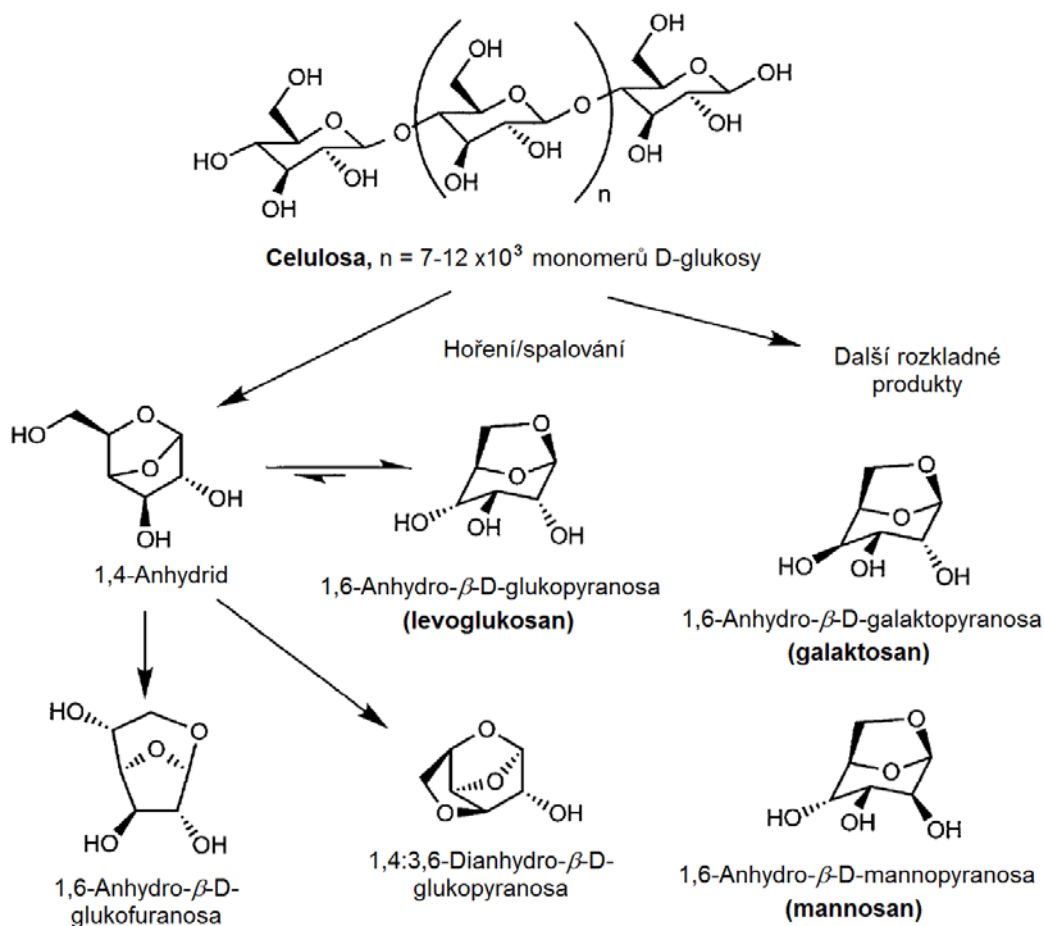
Biomasa obsahuje primárně biopolymery, v menší míře lipidy a terpenoidy. Biopolymery dřeva jsou složeny převážně z celulosy (40 – 50 % hmotnosti sušiny dřeva), hemicelulosity (20 – 30 %) a ligninu (20 – 30 %) [8].

Celulosa je nejrozšířenějším biopolymerem na Zemi, je hlavní stavební látkou rostlinných buněčných stěn a je odpovědná za jejich strukturní pevnost. V polysacharidovém řetězci hemicelulosity jsou vedle glukosy i další monosacharidy: manna, galaktosa, xyloza a arabinosa. Základní stavební jednotkou ligninových biopolymerů jsou *p*-kumaryl, koniferyl a sinapyl alkoholy. Dalšími doprovodnými složkami dřevin jsou terpeny, vosky, pektiny, třísloviny (taniny), steroly, pryskyřice.

Při zahřívání dřeva se jeho komponenty začínají hydrolyzovat, oxidovat, dehydratovat a s rostoucí teplotou se tepelně štěpí na hořlavé tekavé látky. Množství kouře je silně závislé na teplotě spalování, provzdušňování, době hoření a obsahu vody ve dřevě [7,9]. Optimální obsah vlhkosti ve dřevě pro minimalizaci emisí částic během spalování je 20 – 30 %. Při vysoké vlhkosti je potřeba energie k vypaření vody velmi značná, snižuje se výhřevnost dřeva, klesá účinnost spalování a zvyšuje se množství kouře. Dřevo s nízkým obsahem vlhkosti hoří velmi rychle, čímž se vytvářejí podmínky pro nedokonalé spalování (špatná dostupnost kyslíku), které vedou k vyšší tvorbě kouře [7].

Při spalování dřeva, při teplotách vyšších než 300 °C vznikají pro celulosu specifické molekulové markery (Obr. 1) – levoglukosan (1,6-anhydro- β -D-glukopyranosa, $C_6H_{10}O_5$) doprovázený dalšími stereoisomery anhydridů monosacharidů, jmenovitě mannosan (1,6-anhydro- β -D-mannopyranosa) a galaktosan (1,6-anhydro- β -D-galaktopyranosa) [7,10]. Protože bylo zjištěno, že se levoglukosan nerozkládá v kyselém prostředí ani během deseti dní [11], byl levoglukosan navržen jako ideální marker spalování biomasy [11]. V nedávné době se však prokázalo, že stabilita molekuly levoglukosanu není za určitých podmínek příliš vysoká, např. při vystavení hydroxylovým radikálům [12,13], přesto i nadále slouží jako hlavní marker spalování biomasy.

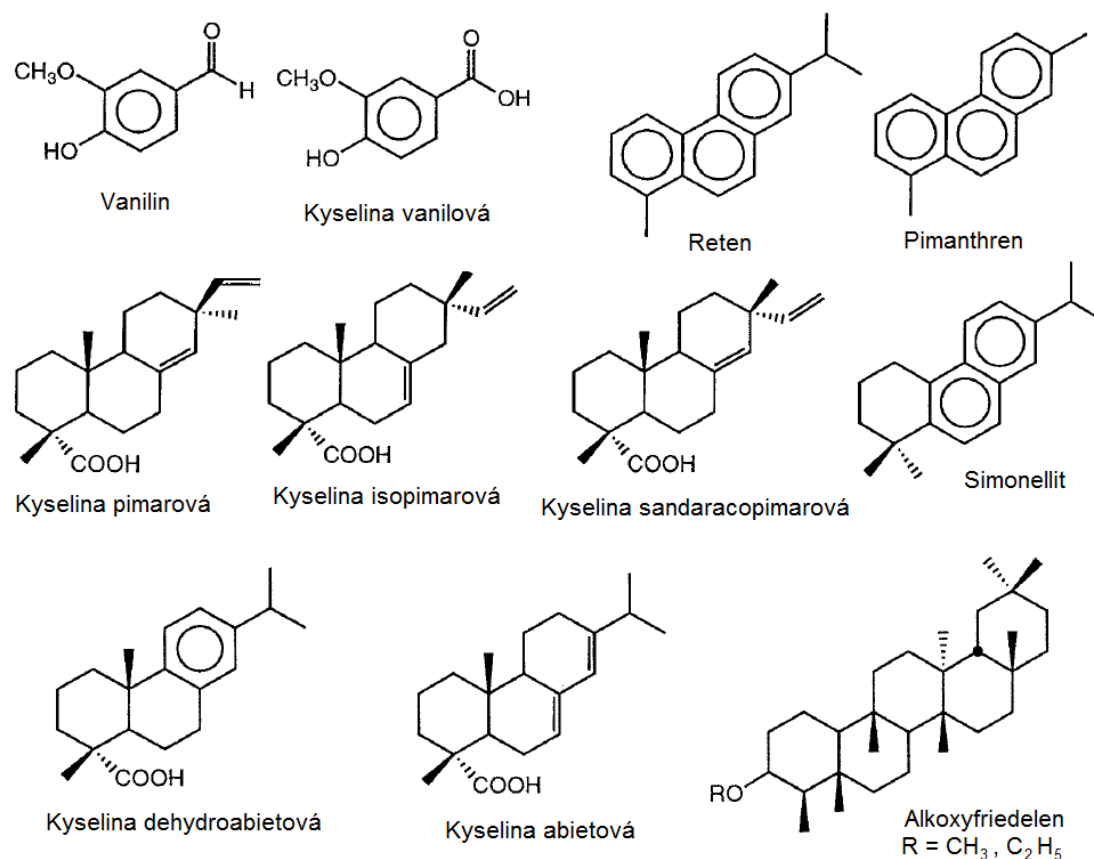
Množství levoglukosanu ve spalinách tvoří 76 – 93 % z celkového množství anhydridů monosacharidů [10]. Levoglukosan se také nachází v pyrolýzních produktech lignocelulosity a rašeliny. Při spalování fosilních paliv nebo biodegradaci, případně při hydrolýze celulosy levoglukosan nevzniká. Molekulové markery identifikované v emisích ze spalování biomasy jsou v Tabulce 2.



Obr. 1: Hlavní produkty při spalování celulosy (levoglukosan) a hemicelulosy (mannosan a galaktosan) [7].

2.1.1.1 Spalování dřeva jehličnatých stromů

Při spalování dřeva jehličnatých stromů vznikají anhydridy monosacharidů a methoxyfenoly (rozklad ligninu). Dále katechol, kyselina 4-hydroxybenzoová, vanilin a kyselina vanilová (Obr. 2). Dalšími molekulovými markery jsou *n*-nonakosan-10-ol, alkoxyfriedeleny, dehydroabietal a kyselina dehydroabietová. Ve spalinách jehličnatého dřeva lze nalézt PAU a tepelné degradační produkty diterpenoidů: reten, pimanthren a simonellit. Největší zastoupení z PAU mají fenanthren, fluoranthen a pyren, menší anthracen, benzo[*a*]pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, cyklopenta[*c,d*]pyren a benzo[*g,h,i*]perylen [7]. Reten slouží jako molekulový marker spalování jehličnatých stromů, avšak ne vždy je přítomen v dostatečně vysoké koncentraci umožňující jeho detekci [14].



Obr. 2: Strukturní vzorce molekulových markerů ze spalování jehličnatého dřeva [7].

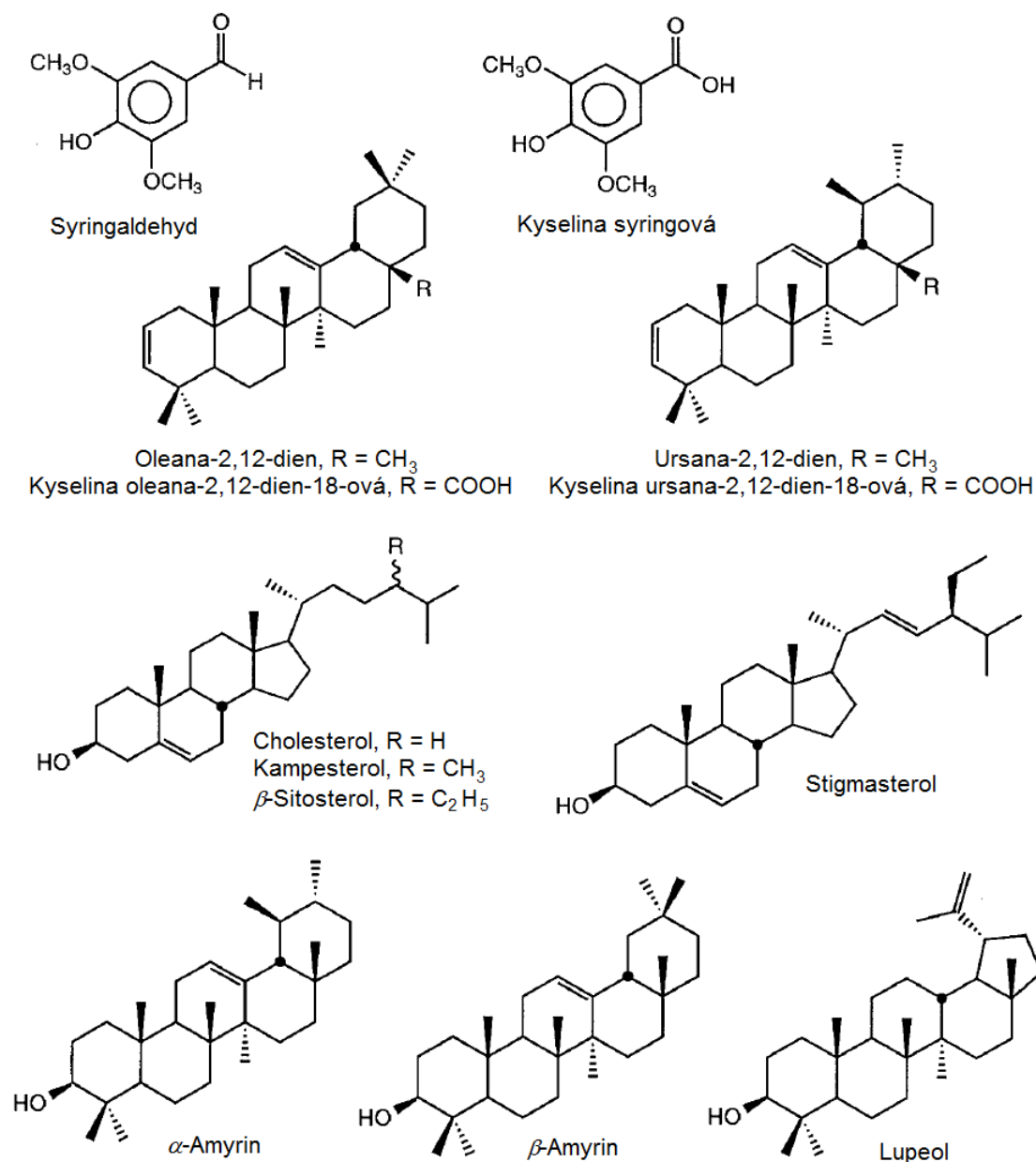
2.1.1.2 Spalování dřeva listnatých stromů

Molekulové markery emisí ze spalování listnatých stromů jsou kyseliny oleana-2,12-dien-18-ová a ursana-2,12-dien-18-ová, které jsou produkty tepelné degradace oleanolových a ursolových kyselin. Za další markery spalování hmoty listnatých stromů jsou považovány anhydridy monosacharidů, syringaldehyd, kyselina syringová, α -amyrin, β -amyrin a lupeol (Obr. 3). Také při spalování listnatých stromů se tvoří PAU. Mezi těmito PAU jsou nejvíce zastoupeny fenantren, fluoranthen a pyren. Emise ze spalování listnatého dřeva, stejně jako dřeva jehličnatého, obsahují deriváty guaiaikolu (2-methoxyfenol), zatímco emise z listnatého dřeva obsahují i deriváty syringolu (1,3-dimethoxyfenol) [7].

Bylo zjištěno, že allobetul-2-en je specifický marker pro hoření březového dřeva (*Betula*) a nebyl nalezen v kouři ze spalování dřeva ostatních listnatých stromů. Emise ze spalování blahovičnicku (*Eucalyptus dalrympleana*) obsahují C₁₆ a C₁₈ mastné kyseliny, které jsou hlavními složkami rostlinných olejů a fosfolipidů a kyselinu syringovou [7].

2.1.1.3 Spalování travin

Za účelem získání nových zemědělských a pastevckých pozemků se spaluje také vegetace. Hlavní sloučeninou v emisích ze spalování travin je levoglukosan, v menším množství při spalování vznikají C_{16} a C_{18} alkanové kyseliny, $C_{27} - C_{33}$ *n*-alkany a 1-hexakosanol. Dalšími molekulovými markery jsou methoxyfenoly *p*-hydroxybenzaldehyd a kyselina *p*-hydroxybenzoová, dále triterpenoidy oleana-2,12-dien, ursana-2,12-dien a lupa-2,22-dien a steroly β -sitosterol, kampesterol a stigmasterol (Obr. 3). Při spalování travin se stejně jako u listnatých stromů z PAU tvoří hlavně fenantren, fluoranthen a pyren [7].



Obr. 3: Strukturní vzorce molekulových markerů ze spalování listnatého dřeva a travin a cholesterol [7].

Tabulka 2: Zdroje hlavních molekulových markerů identifikovaných v emisích při spalování biomasy [7].

Skupina sloučenin	Molekulové markery	Zdroj
Anhydridy monosacharidů	Levoglukosan, mannosan, galaktosan	Biomasa
Methoxyfenoly	Vanilin, kyselina vanilová	Spalování jehličnatého dřeva
	Syringaldehyd, kyselina syringová	Spalování listnatého dřeva
	<i>p</i> -Hydroxybenzaldehyd, kyselina <i>p</i> -hydroxybenzoová	Spalování travin
Diterpenoidy	Kyseliny abietová, pimarová, isopimarová, sandaracopimarová, dehydroabietová	Spalování jehličnatého dřeva
Triterpenoidy	α -Amyrin, β -amyrin, lupeol	Spalování listnatého dřeva
Fytosteroly	β -Sitosterol, stigmasterol	Biomasa
	Kampesterol	Spalování travin
Steroly	Cholesterol	Úprava masných výrobků
Deriváty chitinu	1,6-anhydro-2-acetamido-2-deoxyglukosa	Vaření mořských produktů

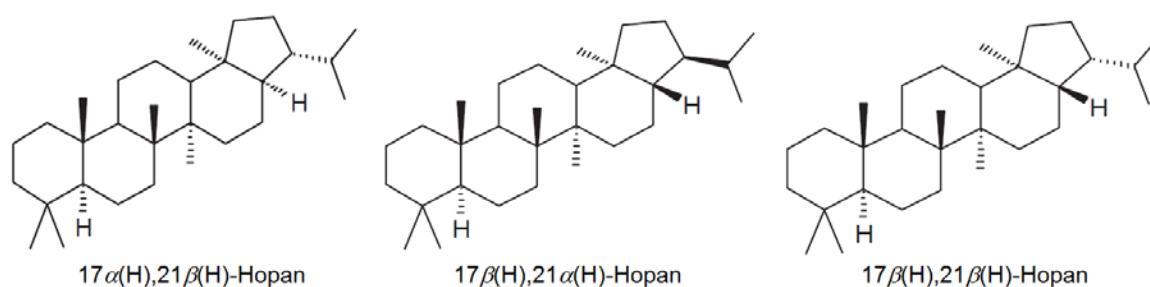
2.1.2 Spalování uhlí

Fosilní paliva se v mnoha oblastech užívají jako zdroj energie pro výrobu tepla a při přípravě potravin. Vznikala tak, že během geologických procesů procházely rostlinné zbytky fyzikálními, biochemickými a chemickými (dehydratace, alkylace a oligomerizace) změnami (proces zuhelnňování). Podle stáří uhlí rozlišujeme rašelinu, lignit, hnědé uhlí, černé uhlí a antracit. Čím je uhlí starší, tím se zvyšuje podíl aromatických sloučenin a naopak se snižuje počet alifatických vazeb a můstků. Emise alifatických a aromatických produktů během hoření uhlí jsou tedy vysoce závislé na stáří uhlí a podmínkách spalování [15].

Hlavními markery pro emise ze spalování uhlí jsou skupiny $C_{27} - C_{31}$ hopanů (bez C_{28}), piceny a hydropiceny [16]. Chemické složení emisí ze spalování rašeliny a hnědého uhlí jsou velmi podobné emisím ze spalování biomasy. K molekulovým markerům spalování hnědého uhlí dále patří divanilyl a 1,2-divanilylethan lignany, diterpenoidy a dehydrogenované a 3-oxo triterpenové deriváty [7]. V kouři ze spalování hnědého uhlí jsou PAU přítomny v nízkých koncentracích, naopak jejich přítomnost v emisích ze spalování černého uhlí je vyšší [16]. PAU jsou vedlejším produktem nedokonalého spalování, hlavně v domovních kamnech.

Studie prokázala, že emise PAU z domácího spalování jsou 3krát vyšší než emise z průmyslu [17].

Hopany jsou pentacyklické triterpenoidy, které jsou představovány mnoha isomery. Předpokládá se, že hopany vznikly ze sloučenin, kterými jsou tvořeny buněčné membrány prokaryot a cyanobakterií, nebo z vyšších rostlin jako jsou kapradiny. Během geologických období rostlinné zbytky podstupují sekvenci fyzikálních, biochemických a chemických změn za vzniku různých druhů uhlí. Přítomnosti stereochemicky konfigurovaných hopanů na pozicích C₁₇ a C₂₁ (Obr. 4) je často využíváno pro určení stáří geologických vzorků uhlí. Nejstarší uhlí obsahuje hopany se strukturou 17 α (H),21 β (H), v mladším uhlí se nacházejí hopany se strukturou 17 β (H),21 α (H). V nejmladším uhlí jsou hopany se strukturou 17 β (H),21 β (H) [16].



Obr. 4: Hopany určující stáří uhlí.

2.1.3 Spalování plastů

Celosvětová produkce plastových materiálů se neustále zvyšuje. Přestože během posledních pár let byly vyvinuty techniky pro recyklaci polymerních materiálů, velká část plastů stále končí na skládkách odpadů, nebo jsou plasty spalovány. Hlavní druhy plastových materiálů, které se nacházejí v odpadech, jsou vysokohustotní polyethylen (HDPE), nízkohustotní polyethylen (LDPE), poly(vinylchlorid) (PVC), poly(ethylen tereftalát) (PET), polystyren (PS) a polypropylen (PP) [18].

Plasty jsou samy o sobě environmentálně stabilní, obsahují však přísady a chemické sloučeniny, jejichž reakční a degradační produkty se do životního prostředí mohou uvolňovat [18].

Hlavní sloučeniny, které jsou obsaženy v kouři ze spalování plastů, jsou *n*-alkany, kyselina tereftalová, ftaláty a kyselina 4-hydroxybenzoová. Tento kouř v menším množství obsahuje trifenylobenzeny a tris(2,4-di-*terc*-butylfenyl)fosfát. Specifickými markery pro spalování plastů jsou 1,3,5-trifenylobenzen a tris(2,4-di-*terc*-butylfenyl)-fosfát. Kyselina tereftalová je hlavní pyrolýzní produkt poly(ethylen tereftalátu). Obsahuje-li plastový materiál antioxidanty, v kouři lze najít i kyselinu 4-hydroxybenzoovou [18].

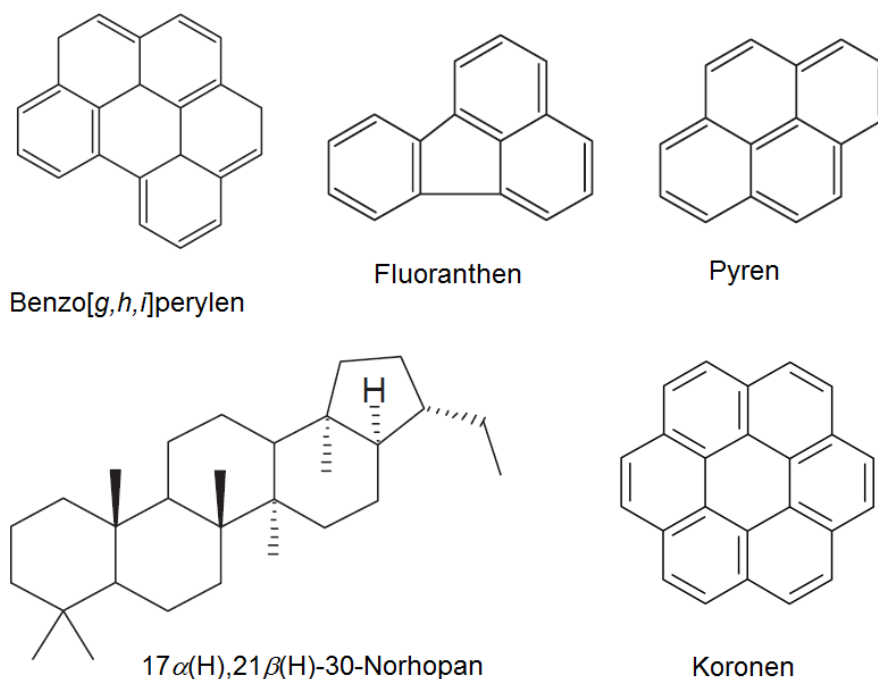
2.1.4 Doprava

Studie prokázaly, že motorová vozidla emitují významná množství ultrajemných částic [19,20], přičemž naftové motory produkují především nanočástice (< 50 nm) [21].

V emisích motorových vozidel jsou přítomny *n*-alkany, kyseliny *n*-alkanové, kyselina benzoová, benzaldehydy, PAU, oxy-PAU, sterany, hopany, azanaftaleny a další [22-24].

Hopany a sterany jsou přítomny v motorových olejích užívaných vozidly poháněnými benzínovými i naftovými motory [22,25], zatímco v benzínu a motorové naftě přítomny nejsou (přestože v surové ropě jsou), protože byly odstraněny během rafinace [26,27]. V emisích z automobilů se nacházejí převážně $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopan a $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -30-norhopan [25]. Auta poháněná benzínovým motorem jsou významným zdrojem vyšších PAU jako je benzo[*g,h,i*]perylene a koronen, zatímco naftové motory převážně emitují nižší PAU, např. fluoranthen a pyren (viz Obr. 5) [28].

Dopravní emise a molekulové markery byly měřeny v mnoha studiích, např. měření na okraji silnice [28,29], experimenty v silničním provozu [30,31], studie na dynamometru [19,22-24,32] a měření uvnitř silničních tunelů [28,33-40].



Obr. 5: Chemické vzorce molekulových markerů z dopravy.

2.1.5 Úprava masných výrobků

Příprava masných výrobků a vaření jsou jedním ze zdrojů organického aerosolu ve městech [27]. Tuk v neuvařeném mase obsahuje triglyceridy, které se skládají z esterů tří mastných kyselin a glycerolu. Během procesu vaření se triglyceridy částečně hydrolyzují, vzniká glycerol, mastné kyseliny, monoglyceridy a diglyceridy [41].

Hlavními sloučeninami v emisích, které vznikají při úpravě masa a vaření jsou kyselina hexadekanová (palmitová), kyselina oktadekanová (stearová), kyselina *cis*-oktadec-9-enová (olejová), nonanal, oktadekanal, oktadekan-2-ol, nasycené monoglyceridy a cholesterol. Nicméně většina těchto sloučenin, hlavně mastných kyselin, je emitována také z dalších zdrojů [27].

V emisích ze smažení masa v oleji převažují karbonyly, mastné kyseliny, kyselina nonanová, hexadekanová a C₁₈ kyseliny (oktadekanová, oktadec-9-enová, oktadeka-9,12-dienová, a oktadeka-9,12,15-trienová), dále nitrily (palmitonitril, stearonitril), PAU (chrysen, fluoranthen, pyren) a cholesterol [7,42].

Cholesterol a acyl monoglyceridy (např. 1-palmitin) jsou specifickými molekulovými markery vaření a úpravy masa [7]. 1,6-anhydro-2-acetamido-2-deoxyglukosa je specifický molekulový marker pro emise, které vznikají při tepelné úpravě mořských korýšů (tepelná degradace chitinu) [7].

2.1.6 Diagnostické poměry

2.1.6.1 Diagnostické poměry pro PAU

Při identifikaci zdrojů aerosolu lze také použít metodu diagnostických poměrů (Tabulka 3). Tento postup je založen na základě výpočtu poměru koncentrací dvou nebo více PAU a porovnáním vypočtené hodnoty s hodnotami uváděnými v literatuře. Pomocí těchto diagnostických poměrů můžeme rozlišit různé zdroje emisí; emise z automobilů (naftové a benzínové motory), z ropy, ze spalování uhlí a dřeva, emise z průmyslu atd. Diagnostické poměry by však měly být užívány pro rozlišení zdrojů aerosolu s velkou opatrností, protože jejich hodnoty může ovlivnit reaktivita PAU v atmosféře [3,27]. Jako příklad lze uvést benzo[*a*]pyren, který se v přítomnosti ozonu a slunečního záření degraduje na příslušné quinony: benzo[*a*]pyren-1,6-dion, benzo[*a*]pyren-3,6-dion a benzo[*a*]pyren-6,12-dion [43].

Tabulka 3: Diagnostické poměry PAU [3,27].

Diagnostický poměr	hodnota	Zdroj emisí
IcdP / (IcdP+BghiP)	0,18	automobily
	0,56	spalování uhlí
	0,62	spalování dřeva
	0,35 – 0,70	naftové motory
	0,36 – 0,57	průmysl
Fluoren / (fluoren+Pyr)	> 0,5	naftové motory
	< 0,5	benzínové motory
BaP / (BaP+chry)	0,5	naftové motory

	0,73	benzínové motory
Benzo[<i>b</i>]fluoranthén / benzo[<i>k</i>]fluoranthén	> 0,5	naftové motory
BaP / BghiP	0,5 – 0,6	doprava
IcdP / BghiP	> 1,25 < 0,4	spalování hnědého uhlí benzínové motory
Flu / BeP	3,5 ± 0,5	automobily
Pyren / BeP	6 ± 1	naftové motory
Pyren / BaP	~ 10 ~ 1	naftové motory benzínové motory
Flu / Pyr	0,6	doprava
BeP / (BeP+BaP)	0,7 0,6 – 0,8 0,34 0,54 0,90 – 0,99	naftové motory benzínové motory spalování dřeva silniční prach výroba hnojiv
Flu / (Flu+Pyr)	0,6 – 0,7 0,4 0,42 0,21 – 0,26	naftové motory benzínové motory silniční prach průmysl
BghiP / BeP	Vyšší poměr = vyšší intenzita dopravy	doprava
BghiP / BaP	1,2 – 2,2 2,5 – 3,3 0,91 0,02 – 0,06	naftové motory benzínové motory silniční prach průmysl
BaA / (BaA+CT)	0,38 – 0,64 0,22 – 0,55 0,43	naftové motory benzínové motory spalování dřeva
BFs / BghiP	1,6 0,33 2,18 4,7 7,1 – 11,2	naftové motory benzínové motory spalování dřeva silniční prach průmysl

IcdP – indeno[1,2,3-*c,d*]pyren; BghiP – benzo[*g,h,i*]perylene; Pyr – pyren, BaP – benzo[*a*]pyren; Flu – fluoranthén; BeP – benzo[*e*]pyren; BaA – benzo[*a*]anthracen; CT – chrysen a trifenylen; BFs – benzo[*a*]fluorantheny.

2.1.6.2 Diagnostické poměry pro hopany

Pro identifikaci spalování různých typů uhlí se užívají diagnostické poměry R - a S -isomerů $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopanu. Homohopanový index $[S/(S+R)]$ se zvyšuje se stářím uhlí (lignit 0,05; hnědé uhlí 0,09; směs hnědé a černého uhlí 0,20; černé uhlí 0,35). Poměry hopanů $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopan/ $22R-17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopan se stářím uhlí také rostou (lignit 0,1; hnědé uhlí 0,8; směs hnědé a černého uhlí 2,1; černé uhlí 2,6) [16]. Hodnoty pro poměry hopanů přítomných v kouři ze spalování antracitu (nejkvalitnější uhlí) a v emisích z automobilových výfuků jsou stejné [17].

V jedné ze studií, při které byly prováděny experimenty se spalováním uhlí v průmyslových kotlích a domácích kamnech [17], byly zjištěny následující hopanové indexy: homohopanový index $[S/(S+R)]$ 0,87 (černé uhlí), 0,49 (hnědé uhlí) a 0,51 (směs hnědé a černého uhlí) pro průmyslové spalování, 0,511 (antracit), 0,337 (směs hnědé a černého uhlí) a 0,52 (černé uhlí) pro domovní spalování. Další index, $17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopan/ $22R-17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopan: černé uhlí 9,19, hnědé uhlí 5,10 a směs obou typů uhlí 4,28 pro průmyslové spalování; antracit 6,13, směs hnědé a černého uhlí 2,75 a černé uhlí 3,50 pro domovní spalování.

2.1.6.3 Anhydridy monosacharidů

Poměr levoglukosanu ku mannosanu se užívá pro rozlišení, spaluje-li se listnaté nebo jehličnaté dřevo. Schmidl ve své práci testoval spalování dubového, bukového, smrkového a modřínového dřeva. V emisích spalin zástupců dřevin listnatých stromů našel vyšší hodnoty poměru levoglukosan/mannosan než tomu bylo ve spalinách z jehličnatých dřevin. U bukového dřeva byl poměr 14,8; u dubového 14,4; zatímco poměr pro smrkové dřevo byl 3,6 a pro modřín 3,9 [45]. Schmidl odvodil vztah pro výpočet procentuálního podílu smrkového dřeva na obsahu spalin: $\% \text{ smrk} = (14,8 - R_{\text{levo/man}}) / 0,112$.

2.2 Analýza organických sloučenin přítomných v aerosolu

Stanovení organických sloučenin v atmosférickém aerosolu zahrnuje tři kroky. Prvním krokem je odběr aerosolu z atmosféry (vzorkování), druhým krokem je úprava vzorku v laboratoři a třetím je samotná analýza.

2.2.1 Odběr aerosolu

Vzorkování aerosolů (pro následnou analýzu organických sloučenin) se provádí velkoobjemovými, středněobjemovými a nebo nízkoobjemovými vzorkovači záchytem na křemenné filtry nebo v impaktorech záchytem na fólie. Před vzorkováním se křemenné filtry žihají při vysokých teplotách, aby se odstranily všechny organické nečistoty [44,46].

Po odběru vzorků aerosolů se v laboratoři organické sloučeniny z filtrů extrahují dichlormethanem (DCM), hexanem, methanolem (MeOH) nebo směsí DCM/MeOH, benzen/propan-2-ol a DCM/acetone (Tabulka 4). Předtím se však na filtry přidávají tzv. „recovery“ standardy (většinou deuterované sloučeniny), které nám umožní kvantifikovat případné ztráty analytů, ke kterým může dojít v průběhu extrakčních procesů [10]. Dříve se k extrakcím používal hlavně Soxhletův extraktor, dnes se více využívají extrakce v ultrazvukových lázních, mikrovlnné extrakce [47], vysokotlaké fluidní extrakce („pressurized fluid extraction“, PFE) [30], nebo je exponovaný filtr, případně jeho část, tepelně desorbována přímo v GC lineru [48]. PFE pracuje za zvýšených teplot a tlaků. Vyšší teplotou lze překonat silné interakce analyt-matrice způsobené van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky a dipólovými interakcemi a tím dochází k lepší desorpci organických sloučenin z filtrů. Při vysoké teplotě se také snižuje viskozita rozpouštědel, což umožňuje jejich snazší proniknutí do matrice. Výhodami těchto novějších technik před Soxhletovým extraktorem je nízká spotřeba rozpouštědla a mnohem kratší doba potřebná pro extrakci.

Extrakt se zfiltruje přes křemenný [28,49], teflonový [10,50,51] nebo skleněný filtr [9,15,16,52] nebo přes křemennou vatu umístěnou v Pasteurově pipetě [18]. Nakonec se zfiltrovaný extrakt zakoncentruje na vakuové odparce nebo pod mírným proudem dusíku [46].

2.2.2 Příprava vzorku pro analýzu

Dalším krokem úpravy vzorku je jeho frakcionace na koloně se silikagelem („flash chromatography“). Na kolonu se nanese extrakt a promýváním různými rozpouštědly se organické sloučeniny z extraktu dělí dle polarity na různé frakce. Gogou [53] doporučuje rozdělit extrakt na 5 frakcí: první frakce (eluce hexanem) obsahuje alifatické uhlovodíky, druhá frakce (eluce směsí toluen/hexan 5,6:9,4) PAU a nitro-PAU, třetí frakce (eluce směsí hexan/dichlormethan 1:1) karbonylové sloučeniny a oxy-PAU, čtvrtá frakce (eluce směsí ethylacetát/hexan 2:3) alkanoly a steroly a v páté frakci (eluce 4% kyseliny mravenčí v methanolu) byly mastné kyseliny. Simoneit [54] rozdělil extrakt pouze na 3 frakce: v první frakci byly přítomny nasycené uhlovodíky (eluce hexanem), ve druhé frakci aromatické uhlovodíky (eluce dichlormethanem) a ve třetí frakci polární sloučeniny (eluce methanolem).

Při přípravě vzorku k analýze byla použita chromatografie na tenké vrstvě na destičkách se silikagelem s mobilní fází hexan/diethylether (9:1). Před separací byl vzorek derivatizován diazomethanem a rozdělen na 4 frakce: první obsahovala *n*-alkany, *n*-alkeny a nasycené a nenasycené cyklické diterpenoidy a triterpenoidy, ve druhé frakci byly *n*-alkanony, *n*-alkanaly a PAU, ve třetí methylestery *n*-alkanových kyselin a nasycené a nenasycené diterpenové a triterpenové ketony a kyseliny, čtvrtá frakce obsahovala *n*-alkanoly, terpenoly a další polární sloučeniny [9,16,52].

V případě, že chceme analyzovat polární sloučeniny plynovou chromatografií, musíme je převést na méně polární těkavější a stabilnější deriváty (Tabulka 4), např. skupiny COOH na methylestery nebo trimethylsilylestery, skupiny OH na ethery. Nejčastějšími derivatizačními činidly jsou diazomethan a *N,O*-bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) s 1% trimethylchlorosilanem v pyridinu. Jako další silylační činidla se používají *N*-trimethylsilylimidazol (TMSI) a *N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamid (MSTFA) a pro methoxyfenoly směs anhydrid kyseliny octové/triethylamin. Pro monokarboxylové kyseliny lze jako esterifikační činidlo použít BF₃/methanol a pro dikarboxylové kyseliny BF₃/butanol [46]. V přítomnosti katalyzátoru BF₃ vznikají methyl a butylestery příslušných karboxylových kyselin.

Tabulka 4: Metody použité pro extrakci organických sloučenin z filtrů a derivatizační činidla pro derivatizaci polárních sloučenin.

Analyt	Extrakce z filtru		Derivatizační činidla pro polární sloučeniny	Lit.
	Metoda	Rozpouštědlo		
Alkany, mastné kyseliny, benzaldehydy, methoxyfenoly, ftaláty, PAU, cholesterol	Ultrazvuk	DCM	Diazomethan	55
Alkany, alkeny, alkanové kyseliny, alkandiové kyseliny, alkanony, alkanoly, diterpenoidy, anhydridy monosacharidů, methoxyfenoly, steroidy, vosky, PAU	Ultrazvuk	DCM	Diazomethan, BSTFA	9,16,52
PAU, hopany, sterany, levoglukosan	Ultrazvuk	DCM	BSTFA	15,56
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	DCM	BSTFA, MSTFA	57
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	DCM	BSTFA, TMSI, MSTFA	10
Cukry, anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	DCM/MeOH 1:1	BSTFA	54
Alkany, ftaláty, PAU	Ultrazvuk	DCM/MeOH 2:1	BSTFA	18
Alkany, alifatické kyseliny, aromatické kyseliny, PAU, hopany	Ultrazvuk	DCM/MeOH 3:1	BSTFA	17
Alkany, alkeny, alkanové kyseliny, alkanony, alkanoly, steroly, triterpenoidy, PAU	Ultrazvuk	DCM/MeOH 3:1	Diazomethan, BSTFA	44
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	DCM/MeOH 4:1	MSTFA	49
Alkany, alkanaly, alkan-2-ony, alkenony s dlouhým řetězcem, PAU, oxy-PAU, alkanoly, steroly, alkanové kyseliny	Soxhlet	DCM/MeOH 4:1	Diazomethan, BSTFA	53

Anhydridy monosacharidů, methoxyfenoly, diterpenoidy	Ultrazvuk	DCM (hexan) + benzen/isopropanol (3:1)	BSTFA	8
alkany, alkylcyklohexany, PAU, hopany, sterany, nitro-PAU (1-nitropyren)	PFE	DCM, hexan	-	30
Cukry a alkoholy cukrů, anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	methanol	-	50,59
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	aceton + hexan + DCM + DCM/aceton (1:1)	-	60
Alkany, alkanové kyseliny, benzaldehydy, PAU, oxy-PAU, sterany, hopany, azanaftaleny, alkenové kyseliny, alkanaly, alkanoly, polyalkylenglykol ethery, azaareny, thiaareny, pryskyřičné kyseliny	Ultrazvuk	hexan + benzen/propan-2-ol (2:1)	Diazomethan	14, 22-24, 61-67
Polární organické sloučeniny – monoglyceridy, cholesterol	Ultrazvuk	hexan + benzen/propan-2-ol (2:1)	Diazomethan, BSTFA	41
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	ethylacetát s 3,6mM triethylaminem	Směs anhydrid kyseliny octové/triethylamin 2:3, BSTFA, TMSI	68
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	deionizovaná voda	-	59
Anhydridy monosacharidů	Ultrazvuk	tetrahydrofuran	-	69

2.2.3 Analytické metody

Organické sloučeniny se analyzují většinou chromatograficky (Tabulka 5). Nejčastější metodou je plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií (GC-MS). K detekci organických sloučenin lze použít i plamenově ionizační detektor (GC-FID). Při analýze méně těkavých sloučenin se používá kombinace kapalinové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (LC-MS). Pro analýzu PAU je často využívána i kapalinová chromatografie s fluorescenčním detektorem.

Vzorky je vhodné analyzovat bezprostředně po extrakci a případné frakcionaci. V případě, že není možné vzorek po úpravě okamžitě analyzovat, je nutné kapalně vzorky uchovávat při teplotě 4 °C. Pro dlouhodobé skladování je vhodné filtry po odběru aerosolu zmrazit [46].

Tabulka 5: Hlavní organické markery a analytické metody pro jejich stanovení.

Hlavní organické markery	Analyt. metoda	Kolona	Lit.
Ftaláty, kyselina tereftalová a 4-hydroxybenzoová	GC-MS	DB-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	18
Anhydridy monosacharidů, methoxyfenoly, steroidy, vosky	GC-MS	DB-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	9,44,52
Anhydridy monosacharidů	GC-FID	DB-1 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	8
Anhydridy monosacharidů	IC-PAD	Dionex CarboPac PA 10 250 mm × 4 mm	59
Anhydridy monosacharidů	LC-MS (ESI)	Phenomenex Luna amino 250 mm × 4,6 mm × 5 µm	59
Cukry a alkoholy cukrů	LC-MS (ESI)	Prevail carbohydrate ES 250 mm × 4,6 mm × 5 µm	50,51
Anhydridy monosacharidů	GC-MS	DB-5 mS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	57
Anhydridy monosacharidů, methoxyfenoly, pryskyřičné kyseliny	GC-MS	HP-5 mS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	68
Substituované guaiakoly a syringoly, pryskyřičné kyseliny	GC-MS	HP1701 30 m × 0,25 mm	14,66
Levoglukosan	GC-MS	VF-5 25 m × 0,25 mm × 0,25 µm	60
Picen, alkylované piceny,	GC-MS	DB-5	16

alkylhydropiceny, hopany, sterany		25 m × 0,2 mm × 0,25 µm	
Hopany, hydroxy-PAU	GC-MS	DB-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	15
Hopany, picen	GC-MS	DB-5 60 m × 0,25 mm × 0,25 µm	17
Monoglyceridy, cholesterol	GC-MS	DB-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	41
Aromatické sloučeniny	GC-MS	HP1701 30 m × 0,25 mm	70
Hopany, sterany	GC-MS	DB-XLBMSD 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	19,26
Hopany, sterany	GC-MS	HP1701 30 m × 0,25 mm	23,24
Hopany, sterany	GC-MS	DB-5 30 m × 0,25 mm	25,28
Hopany, sterany	GC-MS	VF-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	30
Iso a anteisoalkany	GC-MS	DB1701 30 m	63
Anhydridy monosacharidů	GC-MS	RTX-5 mS 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	71
Hopany, oxy-PAU	GC-TOFMS	BPX5 25 m × 0,22 mm × 0,25 µm	48
Anhydridy monosacharidů	LC-TOFMS	Atlantis C18 150 mm × 2,1 mm × 3 µm	69
Anhydridy monosacharidů	GC-MS	CP Sil 8CB 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	49
Anhydridy monosacharidů	GC-MS GC-FID	CP Sil 8CB 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	10
Methoxyfenoly, cholesterol	GC-MS GC-FID	CP Sil 8CB 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	55
Anhydridy monosacharidů	GC-MS	DB-5 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	54
Hopany, sterany, levoglukosan, cholesterol	GC-MS	DB-XLBMSD 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm	56
Oxy-PAU, steroly	GC-MS	HP-5	53

30 m × 0,25 mm × 0,25 μm

APCI – chemická ionizace za atmosférického tlaku, ESI – ionizace elektrosprejem, PAD – pulsní amperometrická detekce, TOFMS – hmotnostní spektrometrie s analyzátozem doby letu.

3. CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce bylo využití organických markerů pro identifikaci zdrojů atmosférických aerosolů. Aerosoly byly vzorkovány ve velikostních frakcích PM_{10} na dvou lokalitách.

Pozornost byla zaměřena na hledání organických molekulových markerů, které identifikují nejdůležitější zdroje aerosolů. Jsou to:

- anhydridy monosacharidů (spalování biomasy)
- polyaromatické uhlovodíky (nedokonalé spalování a doprava)
- hopany a sterany (doprava, spalování uhlí)
- mastné kyseliny (úprava masných výrobků)

Řešení disertační práce bylo rozděleno do následujících etap:

- literární rešerše se zaměřením na organické markery identifikující jednotlivé zdroje emisí aerosolů
- výběr a optimalizace analytických metod pro stanovení a kvantifikaci vybraných organických markerů
- porovnání obsahu anhydridů monosacharidů v aerosolové frakci $PM_{2,5}$ a PM_{10} na dvou lokalitách
- porovnání obsahu ostatních studovaných sloučenin v aerosolové frakci PM_{10} na dvou lokalitách

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Druhá část disertační práce se zabývá porovnáním koncentrací vybraných organických markerů na dvou lokalitách, především ze spalování biomasy (anhydridy monosacharidů), ze spalování uhlí a z dopravy (polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany) a z úpravy masných výrobků (mastné kyseliny).

4.1 Chemikálie a standardy

Standardy:

- anhydridy monosacharidů (levoglukosan, mannosan, galaktosan), Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
- methyl- β -L-arabinopyranosid, Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
- směs 18 PAU – naftalen, acenafthylen, acenafthen, fluoren, fenanthren, anthracen, fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*b*]fluoranthen, benzo[*k*]fluoranthen, benzo[*e*]pyren, benzo[*a*]pyren, perylen, indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen a benzo[*g,h,i*]perylene, Labicom, Olomouc, Česká republika
- reten, Labicom, Olomouc, Česká republika
- směs deuterovaných PAU (1,4-dichlorbenzen-D8, naftalen-D8, acenafthen-D10, fenanthren-D10, chrysen-D12 a perylen-D12), Labicom, Olomouc, Česká republika
- 17 α (H),21 β (H)-hopan, 22RS-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 17 α (H),21 β (H)-norhopan, *aaa* (20R)-cholestan a *aaa* (20R)-cholestan-D2, Labicom, Olomouc, Česká republika
- C₇ – C₂₀ monokarboxylové kyseliny, kyselina palmitolejová a kyselina olejová, Sigma Aldrich, Praha, Česká republika
- kyselina palmitová deuterovaná, Sigma Aldrich, Praha, Česká republika

Rozpouštědla pro extrakce a frakcionace:

- hexan p.a., Merck, Praha, Česká republika
- dichlormethan p.a., Merck, Praha, Česká republika
- methanol p.a., Merck, Praha, Česká republika
- pyridin p.a., Penta, Chrudim, Česká republika

Derivatizační činidla:

- *N*-methyl-*N*-trimethylsilyltrifluoroacetamid (MSTFA) obsahující 1% trimethylchlorosilan (TMCS), Pierce, Rockford, USA
- 14% BF₃ v methanolu, Sigma Aldrich, Praha, Česká republika

Použité chemikálie pro frakcionaci PAU a hopanů:

- silikagel, Merck, Praha, Česká republika
- Na₂SO₄ bezvodý, Merck, Praha, Česká republika

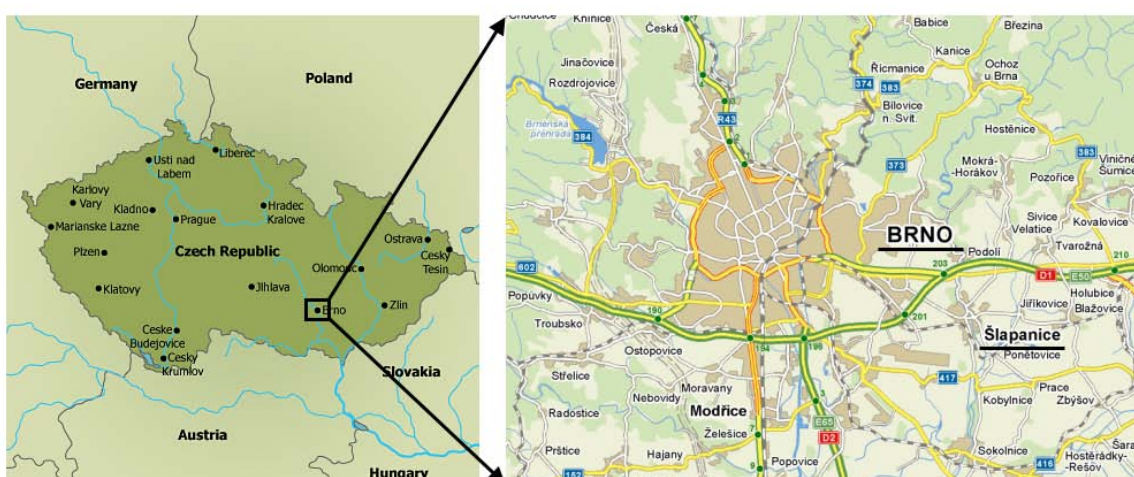
Rozpouštědla pro extrakce (hexan a dichlormethan) byly před použitím predestilovány kvůli odstranění kontaminantů, hlavně polyaromatických uhlovodíků. Všechny standardy a derivatizační činidla byly skladovány při teplotě 4 °C.

4.2 Odběr aerosolů

Anhydridy monosacharidů, PAU, hopany a sterany a monokarboxylové kyseliny byly analyzovány v městském aerosolu ve frakci PM_1 (částice, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 1 μm) a $PM_{2,5}$ (částice s aerodynamickým průměrem menším nebo rovným 2,5 μm). Aerosolové částice byly odebírány na dvou lokalitách (Brno a Šlapanice, Obr. 6) ve dvou ročních obdobích (zima a léto 2009). Brno je s 370 tisíci obyvateli druhé největší město v České republice. Aerosol byl v Brně odebírán na balkoně v prvním patře Ústavu analytické chemie, Akademie Věd České republiky. Šlapanice, s 6 tisíci obyvateli, reprezentují v této práci malé město. Šlapanice leží 3 km jihovýchodně od Brna a odběr probíhal na zahradě rodinného domu.

PM_1 aerosol byl odebírán pomocí velkoobjemového vzorkovače DHA-80 (Digitel, Obr. 7) na křemenné filtry o průměru 150 mm (průtok vzduchu 30 $m^3 \cdot h^{-1}$). DHA-80 byl vybaven PM_1 odběrovou hlavou, která byla zkonstruována jako dvoustupňový impaktor (DPM01/30/00, Digitel). $PM_{2,5}$ aerosol byl odebírán paralelně na křemenné filtry o průměru 47 mm pomocí nízkoobjemového vzorkovače při průtoku vzduchu 1 $m^3 \cdot h^{-1}$. $PM_{2,5}$ byly separovány v hliníkovém cyklonu (model URG-2000-30EH, Obr. 8) a zachytávány na křemenné filtry umístěné v držáku (typ 9633, Norwegian Institute for Air Research). Před vzorkováním byly křemenné filtry vyžehány v muflové peci při 500 °C po dobu 24 hodin, aby se odstranily organické nečistoty.

Během odběru aerosolů byly také měřeny základní meteorologické parametry, tj. teplota, relativní vlhkost a směr a rychlost větru.



Obr. 6: Brno a Šlapanice.



Obr. 7: Velkoobjemový vzorkovač DHA-80, odběrová hlava pro PM_{10} .



Obr. 8: Cyklon pro separaci $PM_{2.5}$ aerosolu a držák pro 47 mm filtry.

4.3 Ekvilibrace a úprava filtrů

Před odběrem aerosolů byly filtry ekvilibrovány ve váhově po dobu 48 hodin. Ekvilibrace probíhala podle normy ČSN EN 12341 při teplotě 20 ± 1 °C a vlhkosti 50 ± 3 % [72]. Po ekvilibraci byly filtry zváženy na mikrováhách (± 1 µg, typ M5P, Sartorius, Německo) a pomocí kovové pinzety přesunuty do příslušných držáků filtrů vzorkovačů. Spolu s filtry pro vzorkování byly ekvilibrovány také čisté, neexponované filtry, tzv. blanky (Obr. 9).

Po vzorkování byly exponované filtry opět ekvilibrovány za stejných podmínek. Po ekvilibraci byly filtry zváženy, poté rozstříhány na části a každá část byla znovu zvážena. Filtry s průměrem 150 mm byly rozstříhány na jednu polovinu a dvě čtvrtiny. Z poloviny filtru byly ještě odstříhnuty dvě malé části přesahující plochu 1 cm², které byly odvezeny na Český hydrometeorologický ústav v Praze na analýzu organického uhlíku. Filtry s průměrem 47 mm byly rozstříhány na dvě poloviny.

Po zvážení byly části filtrů zabaleny do alobalu a zmrazeny. Při práci s filtry byly používány latexové rukavice.



Obr. 9: Příklad sedmi exponovaných a jednoho neexponovaného filtru.

4.4 Příprava vzorků a analýza

Anhydridy monosacharidů (AM) a monokarboxylové kyseliny byly z filtrů extrahovány příslušnými rozpouštědly a po derivatizaci byly analyzovány plynovou chromatografií spojenou s hmotnostní spektrometrií (GC-MS).

Pro analýzu hopanů, steranů a PAU v aerosolech zachycených na filtrech byly extrakty frakcionovány na koloně se silikagelem.

Spolu s exponovanými filtry byly stejnými postupy extrahovány, případně frakcionovány i neexponované filtry (blanky).

4.4.1 Anhydridy monosacharidů

Anhydridy monosacharidů byly analyzovány ve frakci PM₁ (čtvrtina ze 150 mm filtru) a ve frakci PM_{2,5} (polovina z plochy 47 mm filtru). Příslušné části filtrů byly rozmrazeny, poté byl na ně přidán „recovery“ standard methyl- β -L-arabinopyranosid, který slouží k tomu, aby bylo možné kvantifikovat ztráty během následujících extrakcí a příprav vzorků k analýze. Části filtrů s „recovery“ standardem byly umístěny do vialek (o objemu 30 ml), do kterých bylo přidáno 20 ml dichlormethanu. Vialky byly uzavřeny a ponořeny do ultrazvukové lázně, ve které probíhala extrakce po dobu 30 minut. Extrakce byla u každého vzorku opakována celkem 3krát. Extrakty byly zfiltrány přes křemennou vatu umístěnou v Pasteurově pipetě a pod proudem dusíku zkoncentrovány na objem cca 1 ml, který byl následně přemístěn do malých vialek. Extrakt v malých vialkách byl odpařen pod proudem dusíku do sucha.

Do malé vialky s odpařeným extraktem bylo přidáno 40 μ l derivatizační směsi, která byla připravena smícháním činidla (tj. MSTFA obsahující 1 % TMCS) a pyridinu v poměru 2:1. Následně byla vialka uzavřena a umístěna do termostatu, kde probíhala derivatizace při 70 °C po dobu 60 minut. Po derivatizaci byla derivatizační směs ze vzorku odpařena pod proudem dusíku (derivatizační směs by mohla kontaminovat iontový zdroj v MS a mohla by poškodit GC kolonu) a vzorek byl následně rozpuštěn v 1 ml hexanu. Takto připravený vzorek byl analyzován pomocí GC-MS (GC Agilent 7890-A, MS Agilent 5775C, Obr. 10). Extrakty vzorků aerosolů ze zimní kampaně (extrakce ze 150 mm filtrů) byly před analýzou 10krát hexanem zředěny.

Separace probíhala na koloně HP5-MS, délky 30 m, s vnitřním průměrem 0,25 mm a tloušťkou filmu 0,25 μ m. Průtok nosného plynu (helium) kolonou byl 1 ml.min⁻¹. Vzorek o objemu 1 μ l byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 260 °C. Teplotní program v GC začínal na teplotě 120 °C, po dvou minutách se rychlostí 5 °C.min⁻¹ zvýšil na 280 °C a po dalších dvou minutách při teplotě 280 °C byla analýza ukončena.

Hmotnostní spektrometr pracoval při elektronové energii 70 eV. Teplota na iontovém zdroji byla nastavena na 230 °C a teplota na interface na 280 °C. Analýza probíhala v SIM („selected ion monitoring“, selektivní monitorování iontů) modu pro hodnoty m/z 73, 147, 204, 217 a 333. Nejprve byly analyzovány standardy (trimethylsilyl deriváty levoglukosanu, mannosanu, galaktosanu a methyl- β -L-arabinopyranosidu) při m/z 50 – 550 a z příslušných spekter byly vybrány nejintenzivnější molekulové píky. Hmoty 73, 147, 204 a 217 byly charakteristické pro všechny AM (trimethylsilyl deriváty) a hmota 333 byla charakteristická pro trimethylsilyl derivát levoglukosanu a mannosanu. Identifikace AM a „recovery“ standardu ve vzorcích byla provedena na základě porovnání retenčních časů a hmotnostních spekter standardů.



Obr. 10: GC-MS.

4.4.2 Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany

Nejprve byl připraven silikagel a síran sodný. Silikagel byl promyt čistým dichlormethanem a následně byl žhán při 200 °C po dobu 1 hodiny. Toto vyžhání je důležité pro jeho separační schopnost, pro odstranění vody a organických nečistot. Síran sodný (Na_2SO_4) byl promyt čistým dichlormethanem a dále žhán při 400 °C po dobu 4 hodin. Poté byl silikagel a Na_2SO_4 uchován v exsikátoru k dalšímu použití.

PAU, hopany a sterany byly analyzovány ve frakci PM_1 (polovina 150 mm filtru). Příslušné části filtrů byly rozmrazeny. Po rozmražení byly na části filtrů přidány „recovery“ standardy; deuterované PAU (1,4-dichlorbenzen-D8, naftalen-D8, acenaftthen-D10, fenanthren-D10, chrysen-D12 a perylen-D12) a *aaa* (20*R*)-cholestan-D2. Po jedné hodině byly tyto části filtrů extrahovány 20 ml směsí hexan/dichlormethan (poměr 1:1). Tato extrakce proběhla celkem 3krát po dobu 30 minut v ultrazvukové lázni. Extrakty byly dále zahuštěny pod proudem dusíku na objem cca 1 ml, který byl přenesen do vialek. K extraktu ve vialkách byl přidán cca 1 g silikagelu. Třepáním vialky se silikagelem se rozpouštědlo odpařilo a organické sloučeniny se nasorbovaly na silikagel.

Na dno skleněné kolony byla umístěna křemenná vata. Do kolony se nasypalo 5 g vyžháného silikagelu a 2 g bezvodého Na_2SO_4 a poté byla kolona promyta 15 ml hexanu. Na_2SO_4 chrání silikagel proti vzdušné vlhkosti. Do takto připravené kolony byl na vrchní vrstvu, která je tvořena bezvodým krystalickým síranem sodným, nanesen vzorek (nasorbovaný na silikagelu) a na něj bylo nalito 30 ml hexanu. Hexanová frakce byla odebírána do vialek (o objemu 40 ml) pod kolonou. Poté byla na kolonu nalita směs hexan/dichlormethan (30 ml, poměr 1:1) a tato frakce byla sbírána do dalších vialek.

Hexanová frakce obsahovala nepochybně organické sloučeniny (hopany, sterany a další nepochybně sloučeniny). Hexan/dichlormethanová frakce obsahovala polárnější sloučeniny (včetně PAU). Obě frakce byly pod proudem dusíku zakonzentrovány na cca 0,5 ml, přemístěny do malých vialek a analyzovány pomocí GC-MS.

Separace hopanů a steranů probíhala na koloně HP5-MS, délky 30 m, s vnitřním průměrem 0,25 mm a s tloušťkou filmu 0,25 μm . Průtok nosného plynu byl 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Vzorek o objemu 1 μl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 280 $^{\circ}\text{C}$. Teplotní program v GC začínal na teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$, po dvou minutách se rychlostí 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ zvýšil na 240 $^{\circ}\text{C}$ a po další jedné minutě se rychlostí 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ zvýšil na 280 $^{\circ}\text{C}$. Po 20 minutách při teplotě 280 $^{\circ}\text{C}$ byla analýza ukončena. Analýzy probíhaly v SIM modu s hmotami m/z 191 (hopany), 217 (sterany) a 220 pro $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-cholestan-D2.

Pro separaci PAU byla zvolena kolona RTX5, délky 30 m, vnitřního průměru 0,32 mm a s tloušťkou filmu 1 μm . Průtok nosného plynu byl 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Vzorek o objemu 1 μl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 260 $^{\circ}\text{C}$. Teplotní program v GC byl nastaven na teplotu 70 $^{\circ}\text{C}$, po dvou minutách se rychlostí 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ zvýšil na 150 $^{\circ}\text{C}$ a poté rychlostí 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu 300 $^{\circ}\text{C}$. Po 14 minutách byla analýza při teplotě 300 $^{\circ}\text{C}$ ukončena. Nejprve byly analyzovány standardy PAU a deuterovaných PAU při m/z 50 – 550 a z hmotnostních spekter analyzovaných sloučenin byly vybrány charakteristické hmoty pro jednotlivé PAU (Tabulka 6).

Identifikace hopanů, steranů, PAU a „recovery“ standardů ve vzorcích byla provedena na základě porovnání retenčních časů a hmotnostních spekter standardů.

Tabulka 6: Hmoty m/z pro PAU.

m/z	PAU
150	1,4-dichlorbenzen-D8
136	naftalen-D8
162, 164	acenaftthen-D10
188	fenanthren-D10
240	chrysen-D12
264	perylene-D12
128	naftalen
152	acenaftthylen
153	acenaftthen
166	fluoren
178	fenanthren, anthracen
202	fluoranthren, pyren
219, 234	reten
228	benzo[a]anthracen, chrysen
252	benzo[b]fluoranthren, benzo[k]fluoranthren,

	benzo[<i>e</i>]pyren, benzo[<i>a</i>]pyren, perylen
276	indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyren, benzo[<i>g,h,i</i>]perylene
278	dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen

4.4.3 Monokarboxylové kyseliny

Monokarboxylové kyseliny byly analyzovány ve frakci PM₁. Vzorek byl získán extrakcí (20 ml methanolu) jedné čtvrtiny ze 150 mm filtru použitého ve velkoobjemovém vzorkovači, na který byla po jeho rozmrazení přidána jako „recovery“ standard deuterovaná kyselina palmitová. Část filtru byla extrahována vždy 3krát 20 ml methanolu po dobu 30 minut v ultrazvukové lázni. Přefiltrované extrakty (filtrace přes křemennou vatu v Pasteurově pipetě) byly odpařeny na rotační vakuové odparce a poté pod proudem dusíku do sucha. K vysušeným extraktům byla přidána esterifikační směs (0,5 ml BF₃/methanol). Převod monokarboxylových kyselin na jejich methyl estery probíhalo v termostatu při 60 °C po dobu 30 minut. Po esterifikaci byl k směsi přidán 1 ml hexanu a vzorek byl protřepán a po jeho rozdělení na dvě fáze byla hexanová (horní) fáze analyzována pomocí GC-MS.

Separace monokarboxylových kyselin probíhala na koloně RTX5, délky 30 m, vnitřního průměru 0,32 mm, s tloušťkou filmu 1 μm. Průtok nosného plynu byl 4 ml.min⁻¹. Objem vzorku 1 μl byl nadávkován do splitless injektoru při teplotě 260 °C. Teplotní program v GC začínal na teplotě 60 °C, po dvou minutách se rychlostí 6 °C.min⁻¹ zvýšil na 300 °C. Po 10 minutách při teplotě 300 °C byla analýza ukončena. Nejprve byly analyzovány standardy monokarboxylových kyselin při m/z 50 – 550 a z hmotnostních spekter analyzovaných sloučenin byly vybrány hmoty charakteristické pro estery monokarboxylových kyselin (Tabulka 7).

Tabulka 7: Charakteristické hmoty m/z pro estery monokarboxylových kyselin.

m/z	Kyseliny (systematický název)	Kyseliny (triviální název)	Kyseliny (sumární vzorec)
77, 91, 301	hexadekanová-D31	palmitová-D31	C ₁₆ D ₃₁ HO ₂
55, 74, 87, 144	heptanová	enanthová	C ₇ H ₁₄ O ₂
55, 74, 87, 158	oktanová	kaprylová	C ₈ H ₁₆ O ₂
55, 74, 87, 172	nonanová	pelargonová	C ₉ H ₁₈ O ₂
55, 74, 87, 186	dekanová	kaprinová	C ₁₀ H ₂₀ O ₂
55, 74, 87, 200	undekanová	undecylová	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
55, 74, 87, 214	dodekanová	laurová	C ₁₂ H ₂₄ O ₂
55, 74, 87, 228	tridekanová	-	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
55, 74, 87, 242	tetradekanová	myristová	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
55, 74, 87, 256	pentadekanová	-	C ₁₅ H ₃₀ O ₂

55, 74, 87, 270	hexadekanová	palmitová	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
55, 74, 87, 284	heptadekanová	margarová	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
55, 74, 87, 298	oktadekanová	stearová	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
55, 74, 87, 312	nonadekanová	-	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
55, 74, 87, 326	ikosanová (eikosanová)	arachová (arachidová)	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
55, 69, 74, 83, 268	<i>cis</i> -hexadec-9-enová	palmitolejová	C ₁₆ H ₃₀ O ₂
55, 69, 74, 83, 296	<i>cis</i> -oktadec-9-enová	olejová	C ₁₈ H ₃₄ O ₂

4.5 Limity detekce a meze stanovitelnosti pro analyzované sloučeniny

Limit detekce odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu a je definován jako nejmenší množství analytu ve vzorku [73,74]. Mez stanovitelnosti odpovídá koncentraci, při které je přesnost stanovení taková, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení. V separačních metodách se limit detekce obvykle vyjadřuje jako trojnásobek šumu základní linie a mez stanovitelnosti jako desetinásobek šumu základní linie.

V Tabulce 8 a Tabulce 9 jsou uvedeny limity detekce a stanovitelnosti pro analýzu anhydridů monosacharidů, polyaromatických uhlovodíků, hopanů, steranů a monokarboxylových kyselin pomocí GC-MS.

Tabulka 8: Limity detekce a meze stanovitelnosti pro AM (ng.m⁻³).

	Limit detekce		Mez stanovitelnosti	
	PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁	PM _{2,5}
levoglukosan	0,21	2,93	0,71	9,75
mannosan	0,15	2,12	0,52	7,08
galaktosan	0,18	2,54	0,62	8,47

Tabulka 9: Limity detekce a meze stanovitelnosti (ng.m⁻³) pro ostatní analyzované organické sloučeniny.

Organické sloučeniny	Limit detekce	Mez stanovitelnosti
<i>Polyaromatické uhlovodíky</i>		
fluoren	0,008	0,022
fenanthren	0,014	0,033
anthracen	0,006	0,016

fluoranthén	0,012	0,028
pyren	0,009	0,022
reten	0,063	0,139
benzo[<i>a</i>]anthracen	0,145	0,260
chrysen	0,009	0,022
benzo[<i>b</i>]fluoranthén + benzo[<i>k</i>]fluoranthén	0,034	0,068
benzo[<i>e</i>]pyren	0,043	0,089
benzo[<i>a</i>]pyren	0,057	0,120
perylene	0,044	0,093
indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyren	0,094	0,199
dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	0,138	0,268
benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	0,076	0,155

Hopany a sterany

17 α (H),21 β (H)-norhopan	0,002	0,006
17 α (H),21 β (H)-hopan	0,003	0,008
22 <i>S</i> -17 α (H),21 β (H)-homohopan	0,010	0,024
22 <i>R</i> -17 α (H),21 β (H)-homohopan	0,021	0,050
$\alpha\alpha\alpha$ (20 <i>R</i>)-cholestan	0,005	0,013

Monokarboxylové kyseliny

heptanová	0,045	0,111
oktanová	0,115	0,328
nonanová	0,011	0,032
dekanová	0,010	0,031
undekanová	0,012	0,035
dodekanová	0,008	0,024
tridekanová	0,020	0,055
tetradekanová	0,020	0,053
pentadekanová	0,033	0,084
hexadekanová	0,016	0,044
heptadekanová	0,052	0,128
oktadekanová	0,040	0,101
nonadekanová	0,073	0,177
ikosanová	0,110	0,282
<i>cis</i> -hexadec-9-enová	0,178	0,410
<i>cis</i> -oktadec-9-enová	0,241	0,576

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Koncentrace OC a PM

K výpočtu procentuálního obsahu organických markerů v aerosolech a ke zhodnocení závislosti koncentrací markerů na koncentraci organického uhlíku (OC) v aerosolu byly sledovány také hmotnostní koncentrace PM a OC.

Hmotnostní koncentrace organického uhlíku byly měřeny pouze ve frakci PM₁ (150 mm filtry). OC analýzy byly provedeny na Českém hydrometeorologickém ústavě v Praze pomocí analyzátoru firmy Sunset („Thermal/Optical Carbon Aerosol Analyzer, Version 6.4“) podle protokolu EUSSAR 2.

Naměřená data pro OC jsou uvedena v Tabulce 10. Bylo zjištěno, že hmotnostní koncentrace aerosolu byly na obou lokalitách mnohem vyšší v zimě než v létě. Je to způsobeno tím, že v zimních měsících byly lokality více zatěžovány emisí aerosolů, především ze spalování. V létě byly hmotnostní koncentrace aerosolu na obou lokalitách velmi podobné.

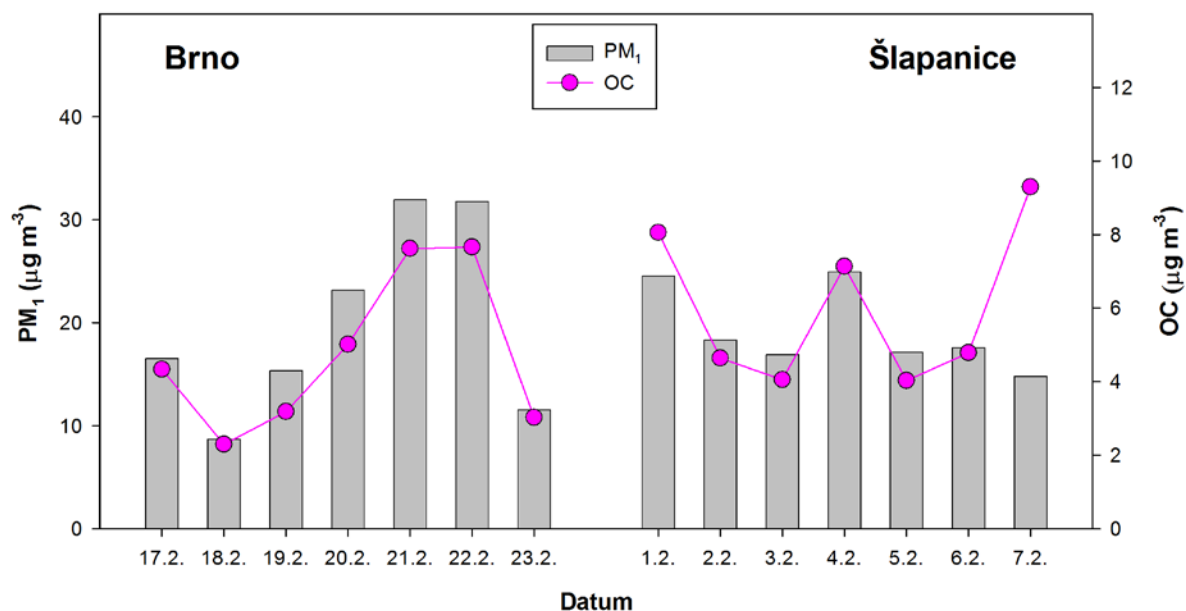
Procentuální příspěvek koncentrací organického uhlíku ku hmotnostním koncentracím aerosolu v Brně (Šlapanicích) byl 24 % (31 %) v zimě a 29 % (26 %) v létě. Příspěvek organických sloučenin k hmotnosti aerosolu je ve skutečnosti vyšší, protože kromě uhlíku obsahují organické sloučeniny i vodík, kyslík a další prvky.

Tabulka 10: Průměrné hmotnostní koncentrace aerosolu a organického uhlíku (OC) v jednotlivých frakcích v $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

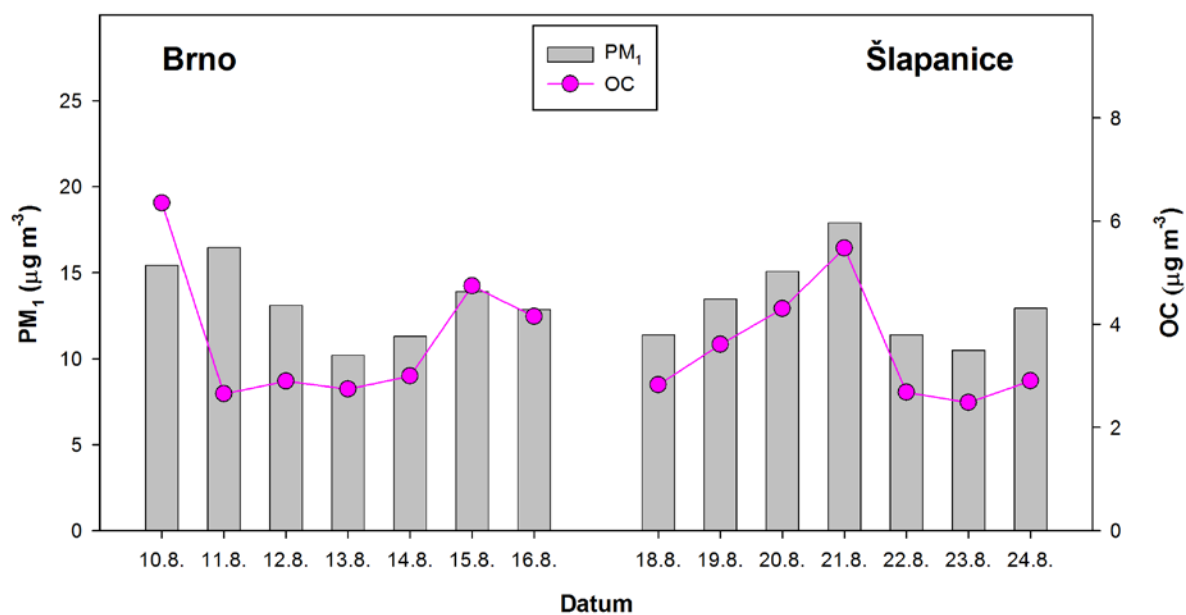
Lokalita	Období	Frakce	Aerosol	OC
Brno	zima	PM ₁	19,9 (8,70 – 32,0)	4,73 (2,29 – 7,66)
		PM _{2,5}	31,6 (9,80 – 58,9)	-
	léto	PM ₁	13,3 (10,2 – 16,5)	3,79 (2,90 – 6,35)
		PM _{2,5}	20,1 (16,8 – 24,1)	-
Šlapanice	zima	PM ₁	19,2 (14,8 – 24,9)	6,00 (4,03 – 9,29)
		PM _{2,5}	26,8 (21,3 – 29,7)	-
	léto	PM ₁	13,2 (10,5 – 17,9)	3,47 (2,48 – 5,48)

PM _{2,5}	17,4	-
	(11,6 – 23,9)	

Průběh hmotnostních koncentrací aerosolu (PM₁) koreloval s průběhem koncentrací OC hlavně během vzorkování v Brně v zimě (Obr. 11) a ve Šlapanicích v létě (Obr. 12).



Obr. 11: Grafické znázornění hmotnostních koncentrací PM₁ a OC během vzorkování v zimě.



Obr. 12: Grafické znázornění hmotnostních koncentrací PM₁ a OC během vzorkování v létě.

5.2 Anhydridy monosacharidů

Anhydridy monosacharidů (AM) jsou hlavními markery pro spalování biomasy. Kromě porovnání emisí AM ve dvou městech byla také sledována distribuce AM mezi dvěma aerosolovými frakcemi (PM_1 a $PM_{2,5}$).

5.2.1 Hmotnostní koncentrace anhydridů monosacharidů

Koncentrace anhydridů monosacharidů jsou uvedeny v Tabulce 11. Ve frakci PM_1 byly průměrné koncentrace AM (levoglukosan, mannosan a galaktosan) 513 ng.m^{-3} ve Šlapanicích a 273 ng.m^{-3} v Brně v zimě, 42 a 38 ng.m^{-3} v létě. Průměrné koncentrace v zimě ve Šlapanicích byly cca dvojnásobné oproti koncentracím v Brně, přestože v létě byly koncentrace AM na obou lokalitách přibližně stejné. Vyšší koncentrace AM, které jsme naměřili v průběhu zimního období, jsou důsledkem intenzivnějšího spalování biomasy, především dřeva v domácnostech. Výsledky také potvrzují intenzivnější spalování biomasy na venkově v porovnání se sledovanou městskou částí Brna. Koncentrace AM, které jsme naměřili v zimě, jsou (vždy) vyšší než ty, které byly naměřeny v létě. Toto je v souladu s obecně přijatými závěry [10,49,50,75,76].

Tabulka 11: Průměrné hmotnostní koncentrace (ng.m^{-3}) levoglukosanu, mannosanu a galaktosanu a jejich směrodatné odchylky během odběrových kampaní.

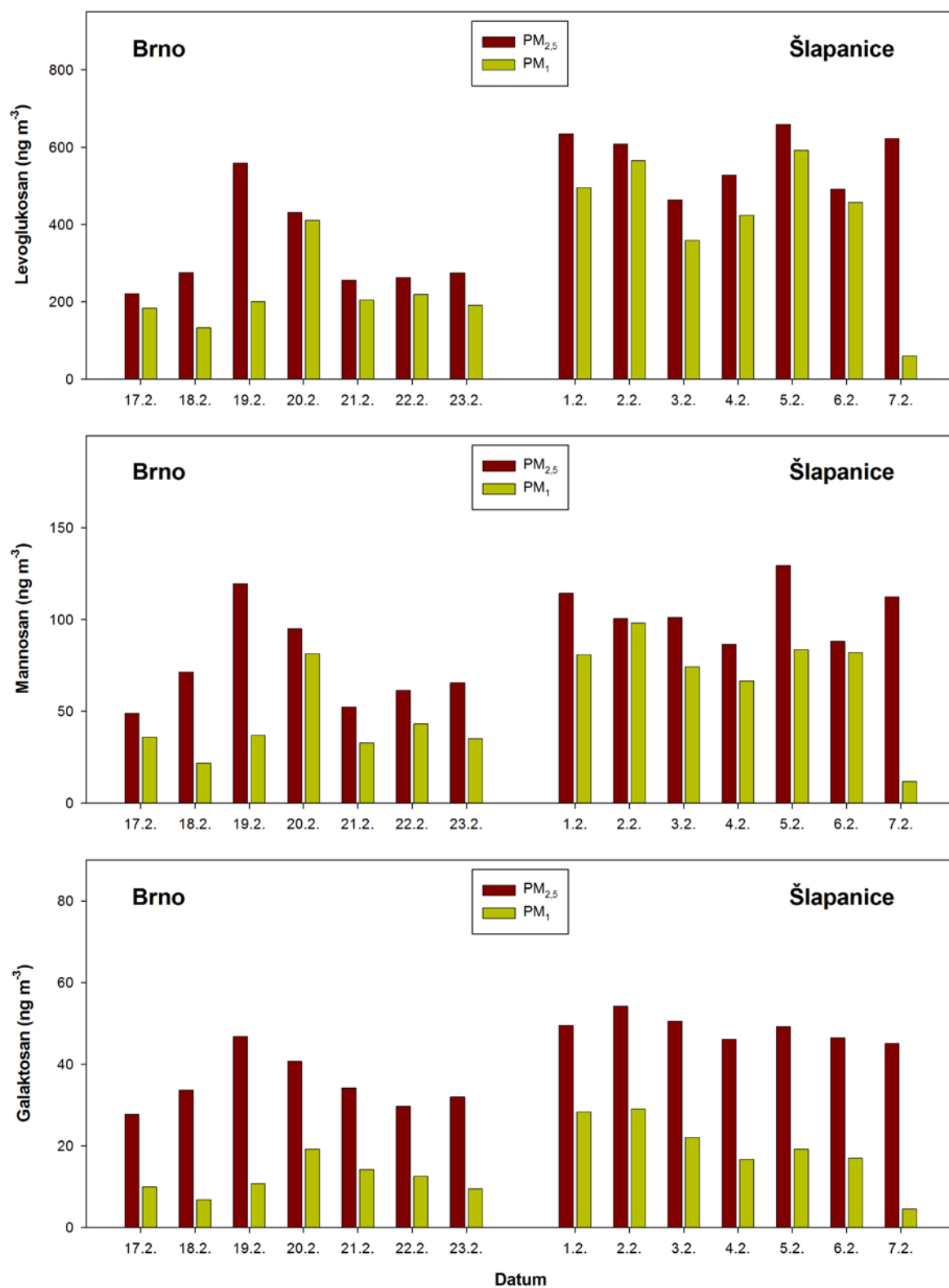
	Šlapanice				Brno			
	zima		léto		zima		léto	
	PM_1	$PM_{2,5}$	PM_1	$PM_{2,5}$	PM_1	$PM_{2,5}$	PM_1	$PM_{2,5}$
Levoglukosan	422	572	34,2	55,6	220	326	27,3	47,1
sm. odchylka	(165)	(71,3)	(13,8)	(17,3)	(81,7)	(114)	(17,2)	(26,4)
Mannosan	71,2	105	5,50	22,5	41,0	73,4	7,70	24,0
sm. odchylka	(25,8)	(14,1)	(2,00)	(1,80)	(17,6)	(23,4)	(3,40)	(3,00)
Galaktosan	19,5	48,7	2,80	16,9	11,8	34,9	3,50	18,9
sm. odchylka	(7,70)	(2,90)	(0,50)	(1,00)	(3,70)	(6,10)	(1,80)	(1,90)

Průměrné koncentrace levoglukosanu v $PM_{2,5}$ (PM_1) byly v zimě 9krát (11krát) vyšší než v létě a koncentrace mannosanu a galaktosanu byly vyšší 4krát (9krát) případně 2krát (5krát). Z rozdílného poměru koncentrací levoglukosanu a mannosanu v zimě a létě vyplývá, že spalovaný materiál měl odlišný obsah celulosy a hemicelulosy, což je způsobeno spalováním různých typů dřeva. Levoglukosan je známý jako pyrolýzní produkt celulosy, zatímco mannosan a galaktosan jsou produkovány pyrolýzou hemicelulosy [7,45]. Celulosa tvoří 40 –

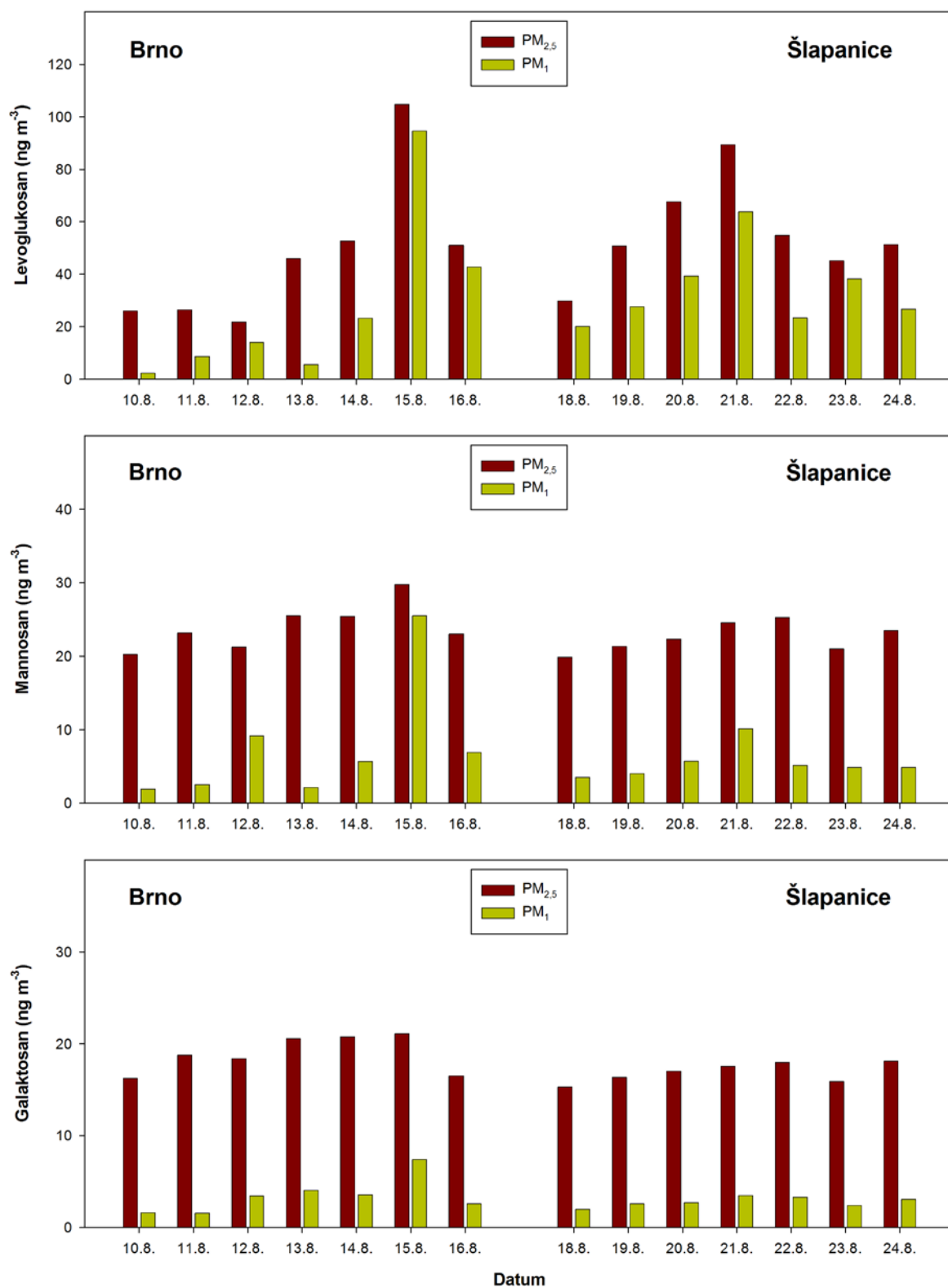
45 % hmoty listnatých a jehličnatých dřevin a hemicelulosa tvoří 25 – 30 % hmoty jehličnatých a 30 – 35 % hmoty listnatých dřevin [77].

Paralelní vzorkování PM_1 a $PM_{2,5}$ aerosolu nám umožnilo porovnat distribuci AM mezi těmito dvěma frakcemi. Koncentrace levoglukosanu, mannosanu a galaktosanu v PM_1 tvořily v průměru 72, 63 a 37 % z aerosolové frakce $PM_{2,5}$ v zimě a 60, 28 a 17 % v létě. Výsledky dokazují přítomnost levoglukosanu a mannosanu v zimě především v PM_1 frakci, přítomnost AM v PM_1 v létě byla nižší. Galaktosan byl přítomen převážně v $PM_{2,5}$ frakci v obou ročních obdobích.

Denní koncentrace AM během odběrových kampaní jsou zaznamenány na Obr. 13 (zima) a Obr. 14 (léto). Průměrná koncentrace levoglukosanu v PM_1 a $PM_{2,5}$ byla 6 a 5krát vyšší než mannosanu a 21 a 11krát vyšší než galaktosanu. Denní koncentrace AM byly v zimě ve Šlapanicích přibližně stejné, v Brně byly zvýšené ve dnech 19. a 20. února, což byl čtvrtek a pátek. V létě byly v Brně koncentrace vyšší 15. července (sobota). Podle mého názoru to mohlo být způsobeno dodatečnými emisemi z místních zdrojů (např. grilování).



Obr. 13: Hmotnostní koncentrace AM v zimě v ng.m⁻³.



Obr. 14: Hmotnostní koncentrace AM v létě v ng.m^{-3} .

Průměrné hodnoty poměru levoglukosanu k mannosanu ve frakci PM₁ byly 5,5 ve Šlapanicích a 5,9 v Brně v zimě a 6,2 ve Šlapanicích a 3,3 v Brně v létě. Pro frakci PM_{2,5} byly vypočítány poměry 5,5 a 4,4 pro zimu a 2,4 a 1,1 pro léto (ve Šlapanicích a Brně). Tyto hodnoty ukazují na vyšší podíl jehličnatých dřevin používaných pro vytápění domácností. Hodnoty poměru levoglukosanu ku mannosanu získané během testů jsou uvedeny v kapitole 2.1.6.3. Podle vztahu uvedeného v kapitole 2.1.6.3 byl vypočítán procentuální podíl smrkového dřeva na obsahu spalin, který činil 80 – 93 % v zimním období. Pro letní období byly hodnoty poměru levoglukosan/mannosan nižší než hodnoty pro jehličnaté dřeviny, což dokazuje spalování jiného rostlinného materiálu. Podle dat z ministerstva zemědělství tvořilo v roce 2009 v České republice jehličnaté dřevo 67% podíl z dřevin určených jako palivo [78].

Relativní procentuální příspěvky levoglukosanu, mannosanu a galaktosanu k celkové koncentraci AM shrnuje Tabulka 12. Z celkového obsahu AM byl levoglukosan zastoupen ze 71 – 82 % v PM₁ a 52 – 79 % v PM_{2,5}. Mannosan tvořil 14 – 20 % z celkového obsahu AM v PM₁ a 14 – 27 % v PM_{2,5}. Zbýlých 4 – 9 % v PM₁ a 7 – 21 % v PM_{2,5} frakcích bylo tvořeno galaktosanem. Průměrné příspěvky jednotlivých AM k celkovému obsahu byly v zimě na obou lokalitách stejné. V létě, především ve frakci PM_{2,5} byl však obsah levoglukosanu nižší. To mohlo být způsobeno jeho reakcí s OH radikály [12,13], jejichž koncentrace jsou v létě vyšší než v zimě [79,80].

Tabulka 12: Procentuální příspěvky jednotlivých AM k celkové koncentraci AM v PM₁ a PM_{2,5}.

	PM ₁			PM _{2,5}		
	levoglukosan	mannosan	galaktosan	levoglukosan	mannosan	galaktosan
Šlapanice (zima)	82,3	13,9	3,80	78,9	14,4	6,70
Brno (zima)	80,7	15,0	4,30	75,0	16,9	8,10
Šlapanice (léto)	80,5	12,9	6,60	58,5	23,7	17,8
Brno (léto)	71,0	20,0	9,00	52,2	26,8	21,0

AM tvořily ve Šlapanicích 3,80 % organického uhlíku, v Brně to bylo 2,57 %. Příspěvky letních koncentrací v OC byly podstatně nižší (viz Tabulka 13).

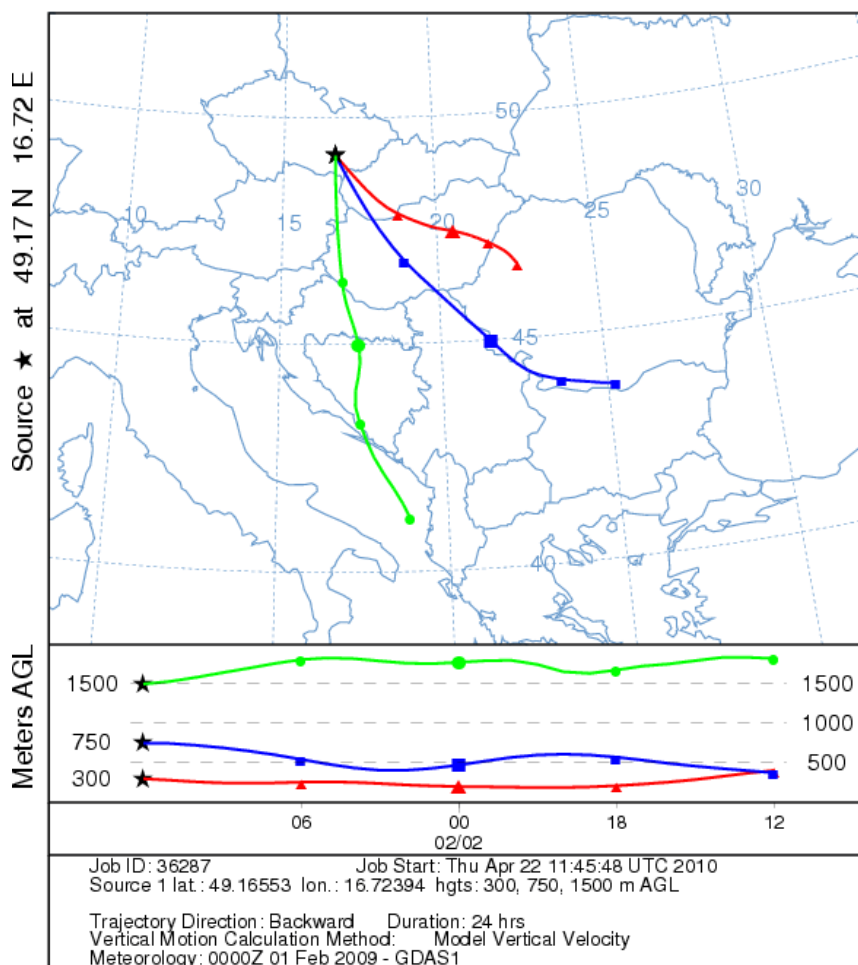
Tabulka 13: Relativní příspěvky (%) jednotlivých AM ku hmotnosti PM₁, PM_{2,5} a OC.

	Šlapanice				Brno			
	zima		léto		zima		léto	
	PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁	PM _{2,5}
Levoglukosan	2,20	2,14	0,26	0,32	1,11	1,03	0,20	0,23
Mannosan	0,37	0,39	0,04	0,13	0,20	0,23	0,06	0,12
Galaktosan	0,10	0,18	0,02	0,10	0,06	0,11	0,02	0,09
Suma AM	2,67	2,71	0,32	0,55	1,37	1,37	0,28	0,44
Suma AM v OC	3,80	-	0,54	-	2,57	-	0,45	-

5.2.2 Spalování dřeva v Brně, Šlapanicích a okolí

Podle dat Českého statistického úřadu z posledního sčítání lidu v roce 2001 používají obytné domy v Brně (98,4 %) a Šlapanicích (92,7 %) pro vytápění domácností převážně zemní plyn [81]. Pro topení v domácnostech se dřevo využívá jen z velmi malé části, v Brně 0,4 % a ve Šlapanicích 0,7 %. Šlapanice jsou však obklopeny do vzdálenosti 2 – 6 km množstvím malých vesnic, zvláště jižně a jihovýchodně, ve kterých je dřevo jako zdroj tepelné energie v domácnostech využíváno ve větší míře (až 10 %). Zvýšené koncentrace AM v zimě ve Šlapanicích nejsou tak způsobeny pouze místními zdroji emisí, ale také transportem znečištěného vzduchu z blízkých vesnic. Tuto hypotézu potvrzuje i zpětná trajektorie dálkového transportu (Obr. 15) pro zimu ve Šlapanicích [82]. Na Obr. 15 jsou uvedeny zpětné trajektorie ve výšce od 300 m (červená barva) a výše.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 02 Feb 09
GDAS Meteorological Data



Obr. 15: Zpětná trajektorie dálkového transportu během zimního vzorkování [82].

5.2.3 Porovnání koncentrací anhydridů monosacharidů s hodnotami v literatuře

V literatuře byly nalezeny hodnoty koncentrací AM pouze pro frakce TSP („total suspended particles“, aerosol bez velikostního rozlišení částic), PM_{10} a $PM_{2.5}$ (Tabulka 14). Hmotnostní koncentrace levoglukosanu se pohybují v řádech stovek až tisíců $ng.m^{-3}$ v zimě a desítek $ng.m^{-3}$ v létě v různých městských lokalitách, zatímco koncentrace mannosanu a galaktosanu byly mnohem nižší [10,49,50,57,76,83,84]. Vysoké koncentrace levoglukosanu (několik tisíců $ng.m^{-3}$) byly nalezeny v lesích v Austrálii [60], Brazílii [10,54], USA [85] a Malajsii [54].

Hmotnostní koncentrace AM naměřené v PM_1 a $PM_{2.5}$ v Brně a Šlapanicích odpovídaly hodnotám z ostatních evropských studií, které byly zaměřeny na AM.

Tabulka 14: Hmotnostní koncentrace AM (ng.m⁻³) v aerosolech nalezené v literatuře.

Oblast	Levoglukosan		Mannosan		Galaktosan		Lit.
	průměr	rozsah	průměr	rozsah	průměr	rozsah	
Ghent – zima (Belgie) ^a	477	(121 – 1133)	65,9	(17,3 – 153)	19,6	(4,4 – 44,2)	10
Ghent – zima (Belgie) ^a	420	(96 – 1200)	61	(10 – 290)	25	(4,9 – 115)	49
Ghent – léto (Belgie) ^a	19,4	(4,1 – 34,6)	4,7	(0,7 – 7,9)	1,03	(nd – 1,31)	10
Ghent – léto (Belgie) ^a	19,1	(9,1 – 27)	3	(2 – 3,9)	1,02	(0,67 – 1,17)	49
Vídeň (Rakousko) ^{a,e}	140	(120 – 160)	31	(18 – 44)	8,5	(5 – 12)	83
Graz (Rakousko) ^{a,e}	380	(250 – 480)	84	(37 – 114)	28	(14 – 37)	83
Salzburg (Rakousko) ^{a,e}	193	(150 – 220)	35	(27 – 40)	10	(7 – 12)	83
Oslo – list.-pros. (Norsko) ^a	166	(nd – 475)	41	(nd – 155)	3	(nd – 7)	76
Elverum – led.-břez. (Norsko) ^a	407	(134 – 971)	116	(34 – 286)	2	(1 – 7)	76
Elverum – květ.-čer. (Norsko) ^a	20	(nd – 151)	6	(nd – 151)	1	(nd – 201)	76
Aveiro – čer.-srp. (Portugalsko) ^d	32	-	-	-	-	-	75
Aveiro – pros.-ún. (Portugalsko) ^d	1290	-	-	-	-	-	75
K-Pusztá – čer.-srp. (Maďarsko) ^d	21	-	-	-	-	-	75
K-Pusztá – pros.-ún. (Maďarsko) ^d	653	-	-	-	-	-	75
Schauinsland – čer.-srp. (Německo) ^d	12	-	-	-	-	-	75
Schauinsland – pros.-ún. (Německo) ^d	34	-	-	-	-	-	75

Puy de Dôme – čer.-srp. (Francie) ^d	7	-	-	-	-	-	75
Puy de Dôme – pros.-ún. (Francie) ^d	18	-	-	-	-	-	75
Sonnblick – čer.-srp. (Rakousko) ^d	10	-	-	-	-	-	75
Sonnblick – pros.-ún. (Rakousko) ^d	12	-	-	-	-	-	75
Seiffen – ún. (Německo) ^a	299	-	52	-	28	-	84
Santiago (Chile) ^b	839	(12 – 2452)	81	(1 – 233)	45	(1,7 – 127)	54
Kuala Lumpur (Malajsie) ^b	14460	(1162 – 33400)	1422	(154 – 4430)	1014	(84 – 2410)	54
Rondônia – sucho (Brazílie) ^a	2154	(474 – 4424)	2006	(446 – 4106)	31,2	(7,6 – 61,5)	10
Rondônia – vlhko (Brazílie) ^a	5,53	(0,87 – 15,8)	4,4	(0,4 – 13,2)	0,63	(nd – 1,19)	10
Fresno – zima (Kalifornie) ^c	2980	-	322	-	144	-	85
Bakersfield – zima (Kalifornie) ^c	1390	-	171	-	96	-	85
San Augustine – list.-červ. (Texas) ^d	38,4	(2,7 – 164,7)	-	-	-	-	86
Dallas – led.-červ. (Texas) ^d	30,3	(2,9 – 149,3)	-	-	-	-	86
Hong Kong – jaro (Čína) ^d	21,7	(4,3 – 78,0)	-	-	-	-	50
Hong Kong – léto (Čína) ^d	35,2	(4,1 – 61,4)	-	-	-	-	50
Hong Kong – podzim (Čína) ^d	111	(14,3 – 300)	-	-	-	-	50
Hong Kong – zima (Čína) ^d	190	(34,9 – 489)	-	-	-	-	50

^a PM₁₀; ^b TSP; ^c jemné částice ($d_p < 3 \mu\text{m}$); ^d PM_{2,5}; ^e průměrné koncentrace za celý rok; nd – nedetekováno; led. – leden; ún. – únor; břez – březen; kvě. – květen; čer. – červen; červ. – červenec; srp. – srpen; list. – listopad; pros. – prosinec

5.3 Polyaromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) představují skupinu organických látek, které je věnována větší pozornost, protože některé PAU jsou považovány za karcinogenní a mutagenní. Benzo[*a*]pyren je prokázaný karcinogen a používá se jako marker pro hodnocení hodnoty karcinogenity PAU ve studiích životního prostředí. PAU jsou většinou tvořeny během nedokonalého spalování organického materiálu při vysokých teplotách. Významnými zdroji PAU jsou průmyslová výroba, automobilová doprava, spalování odpadu a emise z domácností [27,87]. PAU mohou tvořit deriváty (např. nitro-PAU), které mohou mít vážnější dopady na zdraví a životní prostředí [3].

Na rozdíl od anhydridů monosacharidů byly PAU sledovány pouze ve frakci PM₁. V extraktech filtrů byly zjištěny koncentrace následujících PAU: fluoren, fenanthren, anthracen, reten, fluoranthén, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen, benzo[*b*]fluoranthén, benzo[*k*]fluoranthén, benzo[*a*]pyren, benzo[*e*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen, perylen, indeno[1,2,3-*c,d*]pyren a benzo[*g,h,i*]perylene.

5.3.1 Hmotnostní koncentrace PAU

V Tabulce 15 a na Obr. 16 jsou uvedeny koncentrace PAU ve frakci PM₁ nalezené v Brně a Šlapanicích. Ve výsledcích jsou zahrnuty PAU až od fluorenu, protože nižší PAU jsou těžké a během přípravy vzorků (odpařování pod proudem dusíku) docházelo k vysokým ztrátám. Pro analýzu vyšších PAU než benzo[*g,h,i*]perylene není metoda GC-MS vhodná. Vyšší PAU jsou analyzovány převážně pomocí vysoce účinné kapalinové chromatografie.

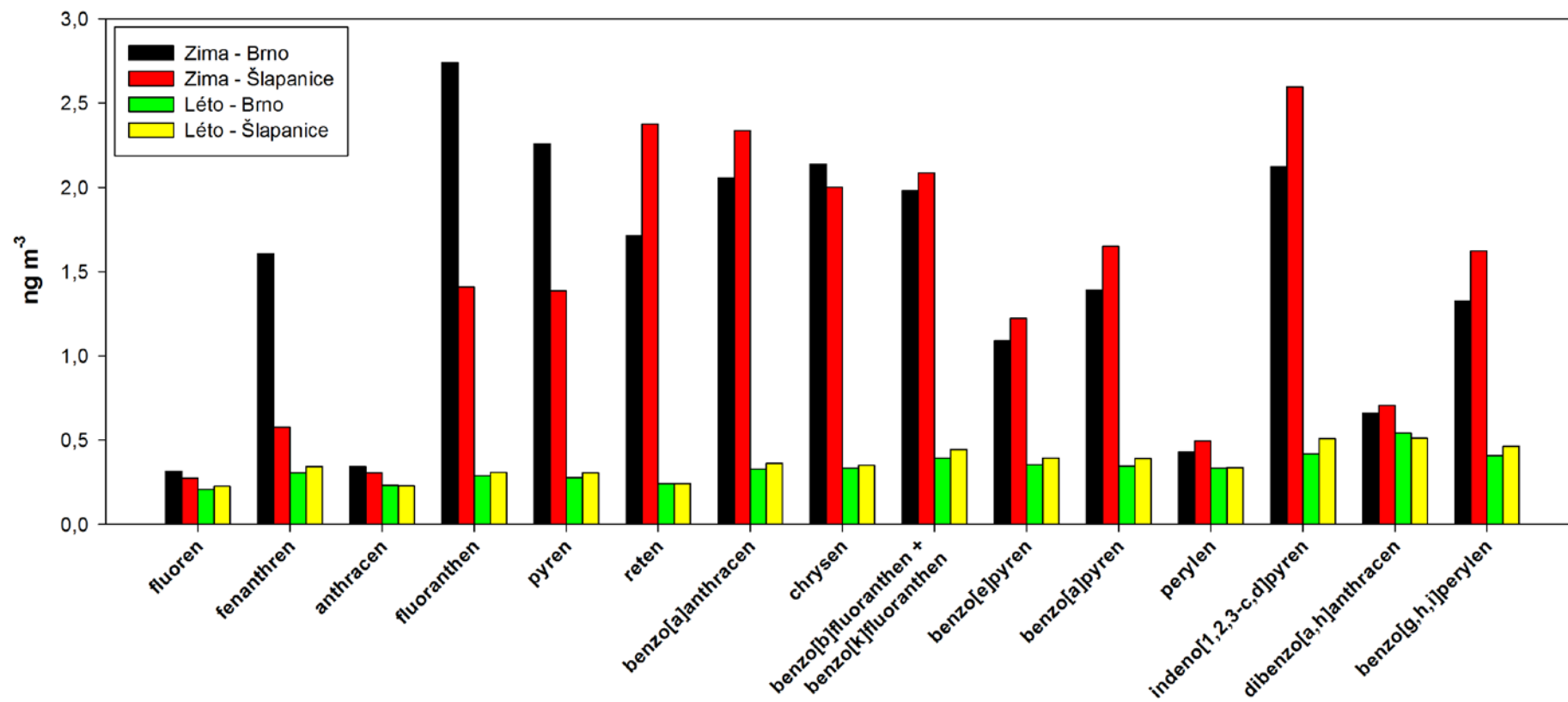
Průměrné koncentrace sumy PAU byly v zimě v Brně 22,2 ng.m⁻³ a 21,0 ng.m⁻³ ve Šlapanicích. Koncentrace PAU v létě byly cca 4krát nižší; 5,01 ng.m⁻³ v Brně a 5,41 ng.m⁻³ ve Šlapanicích. Rozdíl mezi koncentracemi sum PAU na obou lokalitách během daného ročního období byl velmi malý. Fluoren, anthracen, perylen a dibenzo[*a,h*]anthracen měly vyšší koncentraci v zimě, avšak jejich koncentrace byly velmi malé (0,21 – 0,71 ng.m⁻³) oproti ostatním PAU, jejichž rozdíly koncentrací mezi zimou a létem byly mnohem vyšší.

Dominantními PAU byly fluoranthén, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen a indeno[1,2,3-*c,d*]pyren v zimě v Brně, jejichž koncentrace byly vyšší než 2 ng.m⁻³. Zatímco mezi dominantní PAU v zimě ve Šlapanicích patřily reten, benzo[*a*]anthracen, chrysen a indeno[1,2,3-*c,d*]pyren. Reten se řadí mezi markery pro spalování jehličnatého dřeva [7,27] a jeho koncentrace byly v zimě vyšší ve Šlapanicích než v Brně, což opět potvrzuje vyšší příspěvek ze spalování biomasy ke koncentraci aerosolů ve Šlapanicích než v Brně během zimního období. Nižší PAU, fluoranthén a pyren, jsou emitovány převážně z automobilů poháněných naftovým motorem [3,23,40]. Jejich koncentrace byly vyšší v Brně. Koncentrace fluorenu, anthracenu, perylenu a dibenzo[*a,h*]anthracenu byly na obou lokalitách nižší než 1 ng.m⁻³.

Koncentrace v létě byly na obou lokalitách téměř shodné a to 0,21 – 0,54 ng.m⁻³. Vyšší PAU jako jsou indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen a benzo[*g,h,i*]perylene, které slouží jako markery emisí z automobilů poháněných benzínovými motory, měly ve vzorcích vyšší zastoupení [3,23,40].

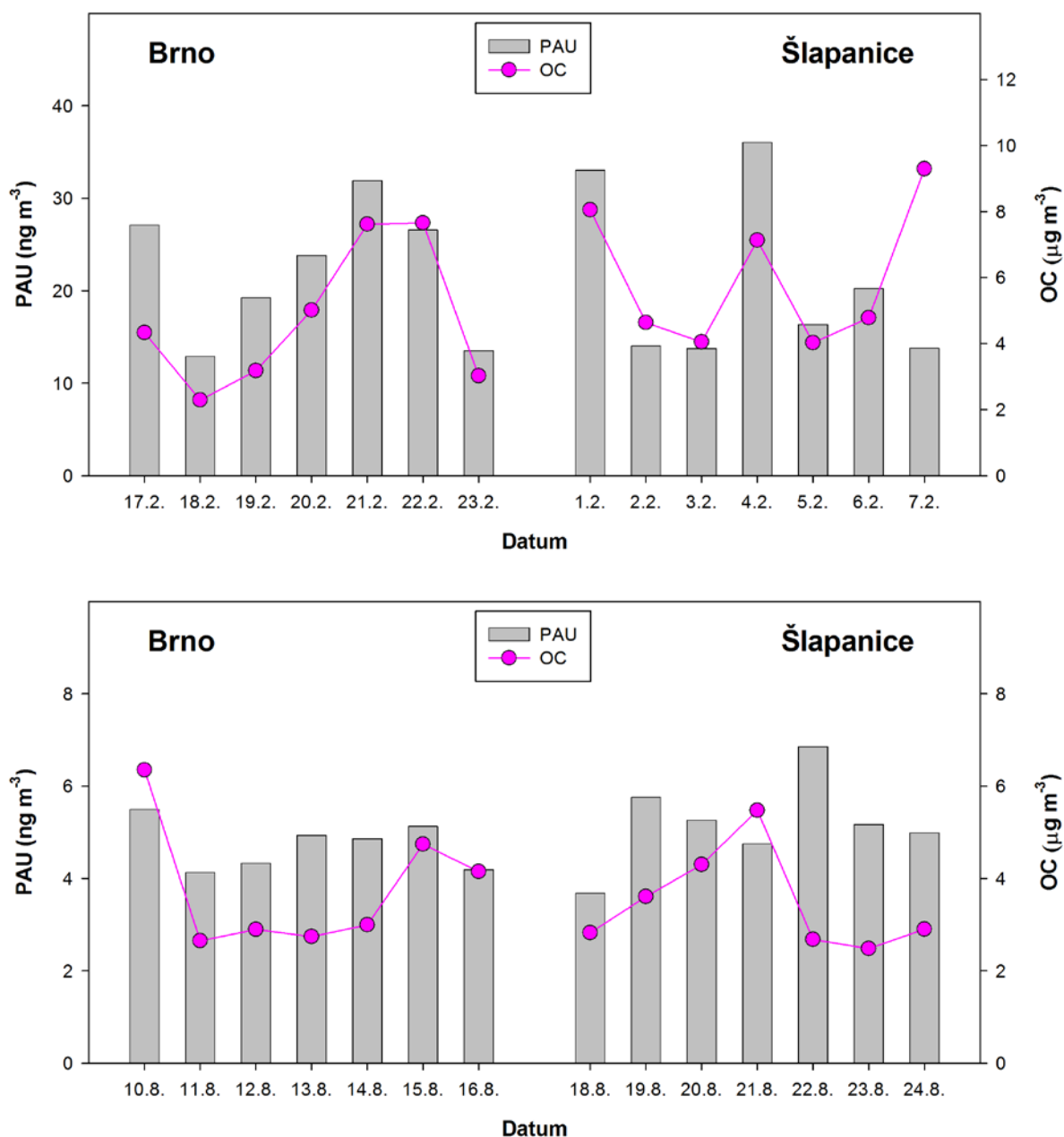
Tabulka 15: Průměrné hmotnostní koncentrace PAU (ng.m⁻³) v PM₁ v Brně a Šlapanicích v zimě a v létě a jejich směrodatné odchylky.

Polyaromatické uhlovodíky	Brno				Šlapanice			
	zima		léto		zima		léto	
	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka
fluoren	0,32	0,09	0,21	0,02	0,28	0,06	0,23	0,02
fenanthren	1,61	0,88	0,31	0,03	0,58	0,26	0,34	0,03
anthracen	0,34	0,07	0,23	0,01	0,31	0,10	0,23	0,01
fluoranthren	2,74	1,44	0,29	0,02	1,41	0,86	0,31	0,03
pyren	2,26	0,81	0,28	0,01	1,38	0,69	0,31	0,03
reten	1,71	0,47	0,24	0,01	2,38	1,77	0,24	0,01
benzo[<i>a</i>]anthracen	2,06	0,60	0,33	0,02	2,34	1,34	0,36	0,04
chrysen	2,14	0,65	0,33	0,04	2,00	0,90	0,35	0,04
benzo[<i>b</i>]fluoranthren + benzo[<i>k</i>]fluoranthren	1,98	0,69	0,39	0,03	2,09	0,75	0,44	0,07
benzo[<i>e</i>]pyren	1,09	0,31	0,35	0,02	1,22	0,37	0,39	0,06
benzo[<i>a</i>]pyren	1,39	0,40	0,35	0,02	1,65	0,83	0,39	0,07
perylene	0,43	0,02	0,33	0,02	0,49	0,15	0,34	0,01
indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyren	2,12	0,72	0,42	0,04	2,60	1,04	0,51	0,21
dibenzo[<i>a,h</i>]anthracen	0,66	0,06	0,54	0,04	0,71	0,16	0,51	0,02
benz[<i>g,h,i</i>]perylene	1,32	0,35	0,41	0,03	1,62	0,57	0,46	0,13
Suma PAU	22,2	6,65	5,01	0,48	21,0	8,83	5,41	0,89



Obr. 16: Grafické znázornění průměrných koncentrací PAU v zimě a létě.

Analyzované PAU tvořily 0,39 % hmotnosti organického uhlíku v zimě a 0,13 % v létě. Na Obr. 17 je zřetelně vidět, že průběh koncentrací OC v zimě je podobný průběhu koncentrací sumy PAU, což potvrzuje naše závěry prezentované v kapitole 5.2 o spalování jako o významném zdroji aerosolů v zimním období.



Obr. 17: Závislost PAU na koncentraci organického uhlíku.

Tabulka 16 znázorňuje procentuální obsah PAU podle počtu benzenových jader na celkové sumě PAU. PAU s 3 jádry jsou fluoren, fenantren, anthracen, reten; se 4 jádry fluoranthren, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen; s 5 jádry benzo[*b*]fluoranthren, benzo[*k*]fluoranthren, benzo[*a*]pyren, benzo[*e*]pyren, dibenzo[*a,h*]anthracen; se 6 jádry perylen, indeno[1,2,3-

c,d]pyren, benzo[*g,h,i*]perylene. V zimním období byly v ovzduší přítomny převážně PAU se 4 jádry. V letním období se podíl PAU se 4 jádry snížil a naopak se zvýšil podíl s 5 jádry.

Podle dat Českého statistického úřadu z posledního sčítání lidu v roce 2001 používají obytné domy v Brně (98,4 %) a Šlapanicích (92,7 %) převážně zemní plyn pro vytápění domácností [81]. Vzhledem k tomu, že fluoranthen, pyren, benzo[*a*]anthracen, chrysen/trifenylen patří mezi hlavní PAU emitované při spalování zemního plynu [62], nejsou vyšší emise PAU se 4 jádry v zimním období žádným překvapením (viz Tabulka 16). V létě se naopak zvyšoval podíl PAU s 5 jádry (vyšší PAU) na úkor 4 jader, což dokazuje vyšší podíl dopravy na emisích PAU v tomto ročním období.

Tabulka 16: Procentuální obsah jednotlivých skupin PAU podle benzenových jader na celkové sumě analyzovaných PAU.

		3 jádra	4 jádra	5 jader	6 jader
Zima	Brno	17,9	41,5	23,1	17,5
	Šlapanice	16,8	33,9	26,9	22,4
Léto	Brno	19,7	24,5	32,7	23,1
	Šlapanice	19,2	24,5	32,1	24,2

5.3.2 Porovnání koncentrací polyaromatických uhlovodíků s hodnotami v literatuře

Tabulka 17 znázorňuje přehled koncentrací polyaromatických uhlovodíků naměřených v evropských a světových městech. Hodnoty koncentrací PAU v Brně a Šlapanicích jsou řádově shodné s daty v literatuře [88-93]. Na lokalitách ovlivněných dopravou byly nalezeny několikanásobně vyšší koncentrace PAU [88,94]. V Tabulce 18 jsou zahrnuty celkové koncentrace PAU v aerosolech a plynné fázi z vybraných měst v České republice [95].

Tabulka 17: Hmotnostní koncentrace PAU (ng.m⁻³) v aerosolech nalezené v literatuře.

	Flu	Pyr	Ret	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	Per	IcdP	DahA	BghiP	Lit.
Brno (Česká republika) ^a říjen	0,55	0,57	-	0,43	0,53	0,54	0,27	0,52	-	0,57	0,02	0,95	96
Teplice (Česká republika) ^a Zima	7,79	8,58	2,99	5,80	-	6,18	-	6,05	1,10	6,02	2,11	5,33	97
Prachatice (Česká republika) ^a zima	6,21	6,53	1,94	3,33	-	4,39	-	3,68	1,62	2,29	0,10	2,93	97
Teplice (Česká republika) ^a léto	0,48	0,62	0,16	0,33	-	0,66	-	0,57	0,17	0,87	0,25	0,70	97
Prachatice (Česká republika) ^a léto	0,50	0,63	0,11	0,71	-	0,39	-	0,41	0,10	0,49	0,12	0,48	97
Peking (Čína) ^b březen – duben, město	6,47	3,85	-	1,29	2,39	1,84	0,86	0,83	-	3,15	2,47	3,33	94
Miyun (Čína) ^b březen – duben, předměstí	1,58	0,81	-	0,15	0,55	0,37	0,11	0,19	-	0,24	0,13	0,33	94
Yulin (Čína) ^b březen – duben, doprava	15,0	8,49	-	6,57	8,58	10,9	3,84	7,26	-	8,72	1,87	7,51	94
Shanghai (Čína) ^b březen – duben, město	0,92	0,51	-	0,25	0,76	0,87	0,35	0,81	-	0,76	0,24	0,87	94
Qingdao (Čína) ^b březen – duben, město	1,26	0,69	-	0,26	0,80	0,93	0,33	1,79	-	0,91	-	1,39	94

Duolun (Čína) ^b březen – duben, domovní oblast	0,84	0,43	-	0,25	0,39	0,51	0,20	0,52	-	0,16	-	0,19	94
Marseille (Francie) ^b tunel	45,0	23,3	-	1,84	1,96	nd	0,36	2,42	-	nd	-	0,13	88
Marseille (Francie) ^a tunel	64,0	31,4	-	2,45	2,83	0,02	0,19	6,73	-	nd	-	0,43	88
Budapešť (Maďarsko) ^a srpen – září	0,30	0,27	-	0,23	0,32	0,65	0,14	0,19	-	0,17	0,03	0,22	89
Hong Kong ^b léto, doprava	0,53	0,30	-	0,36	1,10	0,53	12,1	0,67	-	0,58	0,07	0,10	98
Hong Kong ^b zima, doprava	5,94	6,43	-	0,55	3,47	0,53	0,36	3,24	-	4,70	4,71	2,88	98
Hong Kong ^b léto, průmysl	0,35	0,19	-	0,16	0,34	0,41	0,27	0,73	-	0,64	0,07	0,15	98
Hong Kong ^b zima, průmysl	5,47	6,35	-	0,65	2,63	6,64	0,19	2,06	-	1,66	3,16	1,20	98
Athény (Řecko) ^c červenec, město	0,19	0,19	-	0,11	-	-	-	0,17	0,03	0,45	0,08	0,44	99
Athény (Řecko) ^c červenec, pobřeží	0,09	0,09	-	0,11	-	-	-	0,02	0,01	0,05	0,01	0,05	99
Los Angeles (USA) ^{d,f} dálnice	-	0,33	-	0,11	0,22	0,21	0,15	0,17	0,03	0,16	0,01	0,45	25
Los Angeles (USA) ^{e,f} dálnice	-	0,06	-	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,01	0,04	0,00	0,08	25

Los Angeles (USA) ^{d,g} dálnice	-	0,59	-	0,31	0,26	0,19	0,13	0,15	0,04	0,23	nd	0,53	25
Los Angeles (USA) ^{e,g} dálnice	-	0,03	-	0,01	0,03	0,05	0,01	0,02	nd	nd	nd	0,02	25
Augsburg (Německo) ^b srpen	0,37	0,43	0,12	0,24	-	-	-	0,76	0,05	0,33	-	0,62	48
Augsburg (Německo) ^b listopad	1,89	1,89	0,58	1,63	-	-	-	3,27	0,31	1,66	-	2,56	48
Augsburg (Německo) ^b jaro	-	-	0,25	0,28	0,92	-	-	0,33	0,04	0,17	-	0,23	90
Augsburg (Německo) ^b léto	-	-	0,01	0,02	0,10	-	-	0,03	0,01	0,03	-	0,04	90
Augsburg (Německo) ^b podzim	-	-	0,20	0,56	1,36	-	-	0,78	0,10	0,28	-	0,48	90
Augsburg (Německo) ^b zima	-	-	0,50	1,26	3,24	-	-	1,33	0,15	0,58	-	0,81	90
Errenterie (Španělsko) ^c celoroční průměr	0,64	0,76	-	0,83	-	-	-	0,50	0,29	0,63	-	0,65	91
Birmingham (Británie) ^c květen	-	-	-	0,58	0,95	0,81	-	0,80	-	1,12	0,22	1,49	92
Sao Paulo (Brazílie) ^c zima	0,07	0,08	-	0,40	0,40	0,40	-	0,28	-	0,49	0,06	0,43	100
Atlanta (USA) ^b červen, město	0,03	0,03	nd	0,02	0,03	0,06	0,02	0,03	nd	0,11	nd	0,06	101

Atlanta (USA) ^b prosinec, město	0,11	0,14	0,18	0,12	0,16	0,47	0,14	0,28	0,16	0,52	0,01	0,24	101
Atlanta (USA) ^b červen, venkov	0,01	0,01	nd	nd	0,01	0,02	nd	nd	nd	0,03	nd	0,02	101
Atlanta (USA) ^b prosinec, venkov	0,10	0,12	0,29	0,12	0,15	0,54	0,01	0,23	0,05	0,37	0,02	0,26	101
Brisbane (Austrálie) ^b červen – červenec	0,19	0,34	-	0,30	0,22	0,33	-	0,19	-	-	1,11	0,48	102
Řím (Itálie) ^c zima	3,50	9,20	-	1,40	3,90	-	-	-	0,50	1,60	-	2,40	103
Las Palmas (Španělsko) ^c zima	1,08	0,36	-	0,58	0,71	-	-	0,32	-	1,42	-	1,65	93
Las Palmas (Španělsko) ^c jaro	0,64	0,27	-	0,36	0,23	-	-	0,16	-	0,24	-	0,54	93
Las Palmas (Španělsko) ^c léto	0,95	0,27	-	0,35	0,54	-	-	0,28	-	0,79	-	1,40	93
Las Palmas (Španělsko) ^c podzim	1,54	0,62	-	0,54	1,06	-	-	0,61	-	0,86	-	1,79	93
Porto Alegre (Brazílie) ^a celoroční průměr	1,12	0,38	-	1,28	0,80	-	-	1,09	-	0,80	0,54	2,30	104

^a PM₁₀; ^b PM_{2,5}; ^c TSP; ^d 0,18 µm < d_p < 2,5µm; ^e d_p < 0,18 µm; ^f 4 500 až 5 400 aut za hodinu; ^g 10 000 až 11 000 aut za hodinu

Flu – fluoranthen, Pyr – pyren, Ret – reten, BaA – benzo[*a*]anthracen, Chry – chrysen, BbF – benzo[*b*]fluoranthen, BkF – benzo[*k*]fluoranthen, BaP – benzo[*a*]pyren, Per – perylen, IcdP – indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, DahA – dibenzo[*a,h*]anthracen, BghiP – benzo[*g,h,i*]perylene

Tabulka 18: Hmotnostní koncentrace PAU (ng.m⁻³) v aerosolech a plynné fázi ve vybraných městech v České republice v roce 2009 [95].

	Fen	Ant	Flu	Pyr	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	IcdP	DahA	BghiP	Σ PAU
<i>Průměrné roční koncentrace</i>													
Pardubice	12,7	0,80	4,80	3,40	1,00	1,40	1,40	0,50	0,80	0,80	0,10	0,80	28,5
Plzeň – Roudná	20,9	1,90	8,70	6,20	1,00	2,40	1,50	0,80	1,50	1,10	0,10	0,90	47,0
Teplice	15,1	1,20	5,90	3,80	1,40	1,60	1,60	0,60	1,00	1,00	0,20	0,80	34,2
Ostrava – Přívoz	85,0	9,70	36,6	20,2	9,20	10,0	6,60	5,10	5,50	4,60	1,10	4,10	198
Brno – Masná	19,4	0,90	7,50	4,90	1,10	1,50	1,20	0,70	1,20	1,10	0,20	1,30	41,0
Praha 10 – Šrobárova	19,8	0,90	6,60	4,50	1,60	2,10	1,70	1,20	1,40	1,20	0,20	1,10	42,3
<i>Průměrné měsíční koncentrace</i>													
Brno – Masná (leden)	62,8	5,60	29,6	22,6	7,10	7,90	5,80	3,90	6,20	2,00	0,60	6,30	160
Brno – Masná (únor)	34,5	1,60	14,5	10,9	2,60	3,40	2,50	1,70	2,20	0,90	0,20	2,70	77,7
Brno – Masná (březen)	15,1	0,50	5,70	5,50	0,80	1,30	0,90	0,50	1,50	0,30	0,10	0,90	33,1
Brno – Masná (duben)	10,4	0,20	3,80	2,10	0,30	0,60	0,50	0,20	0,60	0,20	0,00	0,30	19,2
Brno – Masná (květen)	14,8	0,30	4,00	2,10	0,10	0,20	0,20	0,10	0,20	0,10	0,00	0,20	22,3
Brno – Masná (červen)	14,7	0,30	3,40	1,40	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,30	0,20	20,9
Brno – Masná (červenec)	17,6	0,40	3,80	1,30	0,00	0,10	0,10	0,00	0,10	0,20	0,00	0,10	23,7
Brno – Masná (srpen)	10,3	0,20	2,50	0,90	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,20	0,10	0,10	14,7
Brno – Masná (září)	5,80	0,10	1,90	0,70	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,40	0,00	0,10	9,50

Brno – Masná (říjen)	9,20	0,20	4,10	2,90	0,40	0,90	1,10	0,40	0,90	2,00	0,00	0,80	22,9
Brno – Masná (listopad)	20,2	0,90	7,40	4,40	0,60	1,20	1,30	0,50	1,00	2,60	0,10	1,10	41,3
Brno – Masná (prosinec)	17,5	0,90	9,30	4,70	1,30	2,20	2,00	0,80	1,50	4,50	0,50	2,10	47,3

Fen – fenanthren, Ant – anthracen, Flu – fluoranthren, Pyr – pyren, BaA – benzo[*a*]anthracen, Chry – chrysen, BbF – benzo[*b*]fluoranthren, BkF – benzo[*k*]fluoranthren, BaP – benzo[*a*]pyren, IcdP – indeno[1,2,3-*c,d*]pyren, DahA – dibenzo[*a,h*]anthracen, BghiP – benzo[*g,h,i*]perylene

5.4 Hopany a sterany

Hopany a sterany jsou považovány za markery emisí, které pocházejí z dopravy a ze spalování uhlí (pouze hopany). Přítomnost stereochemicky konfigurovaných hopanů na pozicích C₁₇ a C₂₁ je často používána pro určení stáří geologických vzorků uhlí (více v kapitole 2.1.2)

Z této skupiny látek byly analyzovány 17 α (H),21 β (H)-hopan, 22R-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 22S-17 α (H),21 β (H)-homohopan, 17 α (H),21 β (H)-norhopan a *aaa* (20R)-cholestan. Tyto sloučeniny byly sledovány pouze ve frakci PM₁.

5.4.1 Hmotnostní koncentrace hopanů a cholestanu

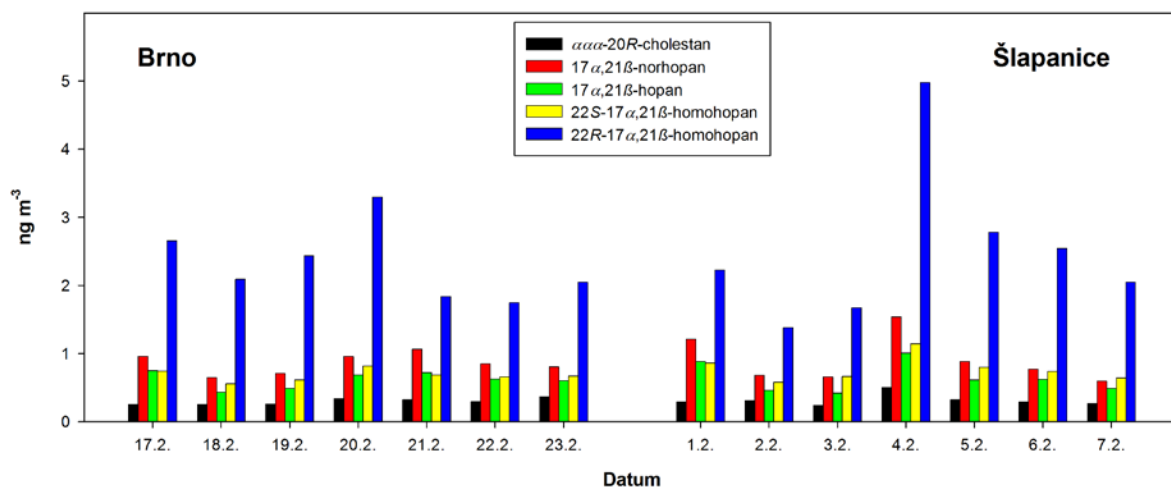
Koncentrace hopanů a cholestanu ve vzorcích, které pocházejí z Brna a Šlapanic jsou shrnuty v Tabulce 19 a Obr. 18 a Obr. 19. Nejvyšší koncentrace byly nalezeny u 22R-17 α (H),21 β (H)-homohopanu, především v zimě, kde byly jeho koncentrace 2,30 – 2,52 ng.m⁻³. Rozdíl mezi R- a S- isomerem homohopanu indikuje rozdílné zdroje aerosolu. Vyšší koncentrace R- isomeru znamená vyšší podíl emisí aerosolu ze spalování uhlí, zatímco podobné koncentrace R- a S- isomeru značí dopravu jako hlavní zdroj hopanů. V zimě se na obou lokalitách nacházel velký zdroj R- isomeru (spalování uhlí). Během léta byly oba homohopany (R-, S- isomery) přítomny v obdobných koncentracích (doprava). Naproti tomu, koncentrace *aaa* (20R)-cholestanu jsou přibližně stejné v obou ročních obdobích. *aaa* (20R)-Cholestan, stejně jako hopany, je markerem pro dopravu. Hopany jsou ovšem přítomny navíc v uhlí a vzhledem k podobným koncentracím *aaa* (20R)-cholestanu v zimě i v létě lze usuzovat, že doprava ovlivňovala koncentraci aerosolu v obou ročních obdobích zhruba stejně, tudíž hlavním zdrojem hopanů v zimním období bylo spalování uhlí. Také v případě dalších hopanů, 17 α (H),21 β (H)-norhopan a 17 α (H),21 β (H)-hopan, bylo zjištěno, že jejich koncentrace jsou v ovzduší vyšší v zimě než v létě.

Tabulka 19: Průměrné hmotnostní koncentrace (ng.m⁻³) a směrodatné odchylky hopanů a cholestanu.

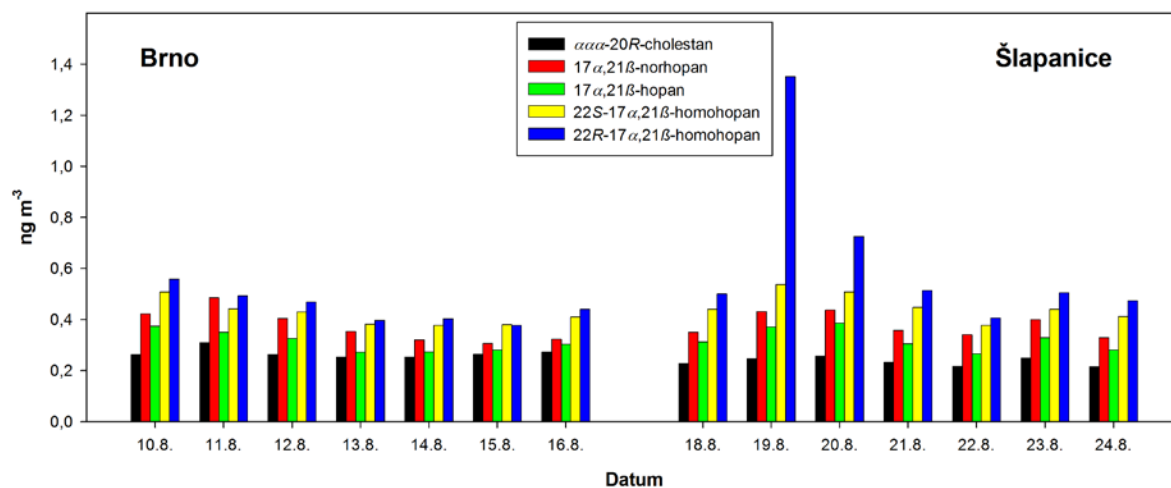
	Šlapanice		Brno	
	zima	léto	zima	léto
17α(H),21β(H)-norhopan	0,91	0,38	0,85	0,37
(směrodatná odchylka)	(0,32)	(0,04)	(0,14)	(0,06)
17α(H),21β(H)-hopan	0,64	0,32	0,61	0,31
(směrodatná odchylka)	(0,21)	(0,04)	(0,11)	(0,04)
22S-17α(H),21β(H)-homohopan	0,78	0,45	0,68	0,42

(směrodatná odchylka)	(0,17)	(0,05)	(0,08)	(0,04)
22R-17α(H),21β(H)-homohopan	2,52	0,64	2,30	0,45
(směrodatná odchylka)	(1,10)	(0,30)	(0,50)	(0,06)
aaa (20R)-cholestan	0,32	0,23	0,30	0,27
(směrodatná odchylka)	(0,08)	(0,02)	(0,04)	(0,02)
Suma	5,17	2,02	4,74	1,82
(směrodatná odchylka)	(1,81)	(0,43)	(0,68)	(0,20)

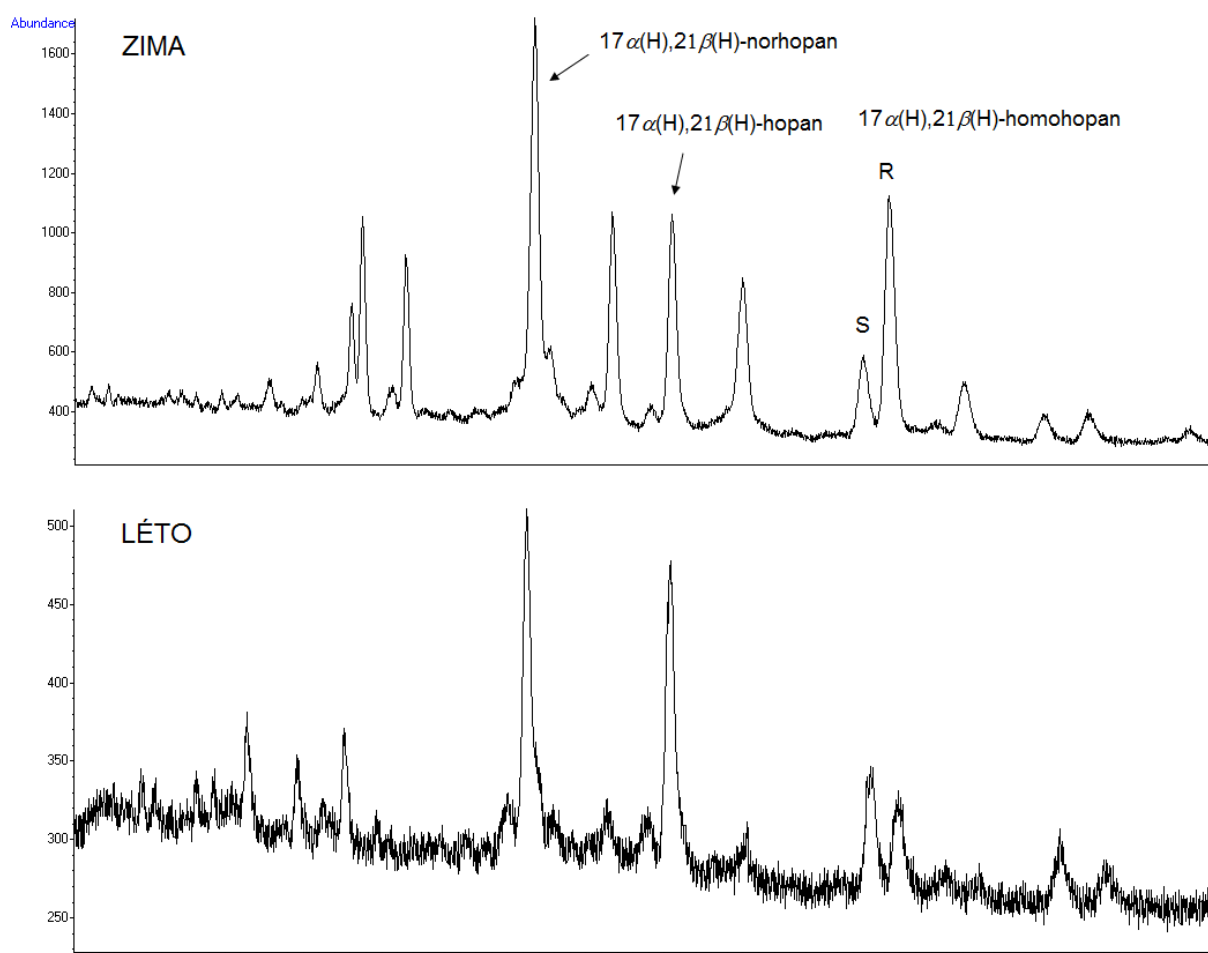
Na Obr. 20 jsou uvedeny záznamy chromatogramů z analýzy hopanů ze zimy a léta. V chromatogramech ze zimy bylo nalezeno více hopanů než z léta. Po porovnání retenčních časů v chromatogramech analýz hopanů publikovaných v odborných časopisech [16,105] vyplývá, že pík mezi 17 α (H),21 β (H)-norhopanem a 17 α (H),21 β (H)-hopanem je s velkou pravděpodobností 17 β (H),21 α (H)-29-norhopan a pík mezi 17 α (H),21 β (H)-hopanem a 22S-17 α (H),21 β (H)-homohopanem je 17 β (H),21 α (H)-hopan. Tyto dvě sloučeniny se uvolňují především ze spalování hnědého uhlí.



Obr. 18: Grafické znázornění koncentrací analyzovaných hopanů v zimě.



Obr. 19: Grafické znázornění koncentrací analyzovaných hopanů v létě.



Obr. 20: Příklad chromatogramů analýzy hopanů (m/z 191) ze zimy a léta.

5.4.2 Porovnání koncentrací hopanů a steranů s hodnotami v literatuře

V literatuře byly nalezeny hodnoty pro koncentrace hopanů a steranů v různých frakcích PM (Tabulka 20). V tabulce jsou uvedeny vybrané hopany a sterany; $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -norhopan, $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -hopan, $22S$ - $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -homohopan, $22R$ - $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -homohopan a $\alpha\alpha\alpha$ ($20R$)-cholestan. V zimních měsících byly nalezeny vyšší koncentrace R -isomeru $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -homohopanu [48,90], stejně jako v Brně a Šlapanicích.

Tabulka 20: Hmotnostní koncentrace hopanů a cholestanu (ng.m^{-3}) v aerosolech nalezené v literatuře.

	17α(H),21β(H)- norhopan	17α(H),21β(H)- hopan	22S-17α(H),21β (H)-homohopan	22R-17α(H),21β (H)-homohopan	aaa (20R)- cholestan	Lit
Marseille (Francie) ^a doprava – tunel	21,2	16,9	8,62	7,08	12,4	88
Marseille (Francie) ^b doprava – tunel	16,3	12,2	6,84	5,65	9,36	88
Athény (Řecko) ^b srpen	1,98	2,23	1,40	0,86	-	107
Athény (Řecko) ^b březen	3,61	3,08	1,58	0,92	-	107
Athény (Řecko) ^c červenec, město	0,15	0,20	0,14	0,11	-	99
Athény (Řecko) ^c červenec, pobřeží	0,02	0,14	0,22	0,10	-	99
Los Angeles (USA) ^{d,f} dálnice	1,20	1,77	0,54	0,47	0,39	25
Los Angeles (USA) ^{e,f} dálnice	0,15	0,19	0,07	0,07	0,08	25
Los Angeles (USA) ^{d,g} dálnice	0,61	0,43	0,19	0,03	0,25	25
Los Angeles (USA) ^{e,g}	0,09	0,06	0,16	0,03	0,03	25

dálnice						
Augsburg (Německo) ^b srpen	0,48	0,40	0,19	0,17	-	48
Augsburg (Německo) ^b listopad	0,75	0,52	0,21	0,72	-	48
Augsburg (Německo) ^b jaro	0,16	0,12	0,05	0,10	-	90
Augsburg (Německo) ^b léto	0,14	0,11	0,05	0,03	-	90
Augsburg (Německo) ^b podzim	0,28	0,20	0,08	0,24	-	90
Augsburg (Německo) ^b zima	0,34	0,20	0,08	0,38	-	90
Philadelphia (USA) ^a zima	1,10	0,90	0,40	0,30	-	108
Philadelphia (USA) ^a jaro	1,20	1,20	0,50	0,30	-	108
Philadelphia (USA) ^a léto	1,30	1,50	0,60	0,30	-	108
Philadelphia (USA) ^a podzim	1,80	1,80	0,80	0,50	-	108

^a PM₁₀; ^b PM_{2,5}; ^c TSP; ^d 0,18 µm < d_p < 2,5 µm; ^e d_p < 0,18 µm; ^f 4 500 až 5 400 aut za hodinu; ^g 10 000 až 11 000 aut za hodinu

5.5 Diagnostické poměry pro PAU a hopany

Z dosažených výsledků pro PAU a hopany byly vypočteny diagnostické poměry (Tabulka 21).

Jejich hodnoty byly v létě téměř shodné na obou lokalitách. Hodnoty diagnostických poměrů pro Fluoren/(fluoren+Pyr) a Pyren/BaP určují jako zdroje organických sloučenin emise z automobilů poháněných benzinovými motory, zatímco hodnoty pro BaP/(BaP+chry) a IcdP/BghiP emise z naftových motorů. Jiné poměry (BaP/BghiP, Flu/BeP, Pyren/BeP a Flu/pyren) tyto zdroje nepotvrzují, stejně jako BghiP/BeP, který je indikátorem pro dopravu (vyšší hodnoty indikují vyšší příspěvek z dopravy) a IcdP/(IcdP+BghiP), který dokazuje emise z průmyslu jako zdroj organických sloučenin. Brno a Šlapanice jsou města s mnoha zdroji emisí aerosolů, proto je velice obtížné pomocí diagnostických poměrů tyto zdroje od sebe odlišit.

Hodnoty diagnostických poměrů PAU ze zimního období jsou odlišné od léta. Hodnota poměru pro Fluoren/(fluoren+Pyr) ukazuje na naftové automobily jako zdroje emisí, zatímco jiné poměry tento emisní zdroj nepotvrzují, ovšem jejich hodnoty jsou vyšší v Brně než ve Šlapanicích. Poměry pro BghiP/BeP (indikátor dopravy) jsou také vyšší v zimě než v létě; BeP/(BeP+BaP), Flu/(Flu+Pyr) a BghiP/BaP dokazují také resuspenzi pouličního prachu jako zdroj emisí PAU v Brně. Hodnoty poměru pro IcdP/BghiP ukazují na spalování hnědého uhlí a IcdP/(IcdP+BghiP) na spalování dřeva.

Hodnoty homohopanového indexu byly podobné na obou lokalitách. V zimě byl index $[S/(S+R)]$ nižší než v létě, protože koncentrace *R*- isomeru byly mnohem vyšší. Množství *R*- isomeru ve spalínách je závislé na typu spalovaného uhlí. Rozpoznat přesný typ uhlí, který byl během zimního období spalován, je obtížné. Hodnota indexu se nejvíce blíží emisím ze spalování směsi hnědého a černého uhlí.

Tabulka 21: Vypočítané diagnostické poměry pro PAU a hopany.

Diagnostické poměry	Brno		Šlapanice	
	zima	léto	zima	léto
IcdP / (IcdP+BghiP)	0,62	0,51	0,62	0,52
Fluoren / (fluoren+Pyr)	0,12	0,43	0,17	0,42
BaP / (BaP+chry)	0,39	0,51	0,45	0,53
BaP / BghiP	1,05	0,85	1,02	0,84
IcdP / BghiP	1,60	1,03	1,60	1,10
Flu / BeP	2,52	0,81	1,15	0,79
Pyren / BeP	2,08	0,78	1,13	0,78
Pyren / BaP	1,63	0,80	0,84	0,78
Flu / pyren	1,21	1,03	1,02	1,01
BeP / (BeP+BaP)	0,44	0,51	0,43	0,50
Flu / (Flu+Pyr)	0,55	0,51	0,50	0,50

BghiP / BeP	1,22	1,15	1,33	1,17
BghiP / BaP	0,95	1,17	0,98	1,19
Homohopanový index $[S/(S+R)]$	0,23	0,48	0,25	0,43
Hopan / <i>R</i> -homohopan	0,28	0,70	0,27	0,56
Norhopan / <i>R</i> -homohopan	0,39	0,83	0,38	0,86

IcdP – indeno[1,2,3-*c,d*]pyren; BghiP – benz[*g,h,i*]perylene; Pyr – pyren, BaP – benzo[*a*]pyren; Flu – fluoranthen; BeP – benzo[*e*]pyren; *R*-homohopan – 22*R*-17 α (H),21 β (H)-homohopan; Hopan – 17 α (H),21 β (H)-hopan; Norhopan – 17 α (H),21 β (H)-norhopan.

5.6 Monokarboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny se v ovzduší nacházejí jak v plynné fázi, tak i vázané na částice atmosférického aerosolu. V plynné fázi lze nalézt především nižší monokarboxylové kyseliny. Kyseliny, které mají nižší tenzi par, např. vyšší monokarboxylové kyseliny, jsou přítomny zejména v aerosolech. Mezi zdroje karboxylových kyselin patří biogenní a antropogenní emise, spalování biomasy, emise z motorových vozidel a fotochemické oxidace těkavých organických látek (VOC). Karboxylové kyseliny se také uvolňují z půdy v důsledku biochemické aktivity půdních mikroorganismů. Z vyšších monokarboxylových kyselin (mastné kyseliny) mají největší zastoupení v ovzduší kyseliny olejová, palmitová a stearová.

5.6.1 Hmotnostní koncentrace monokarboxylových kyselin

Ve frakci PM₁ byly zjištěny a kvantifikovány C₇ – C₂₀ monokarboxylové kyseliny, kyselina palmitolejová (*cis*-hexadec-9-enová) a kyselina olejová (*cis*-oktadec-9-enová). Ve vzorcích byly nalezeny i kyseliny C₂₁ – C₂₆.

Nejvyšší koncentrace byly nalezeny pro kyseliny hexadekanovou, tetradekanovou, *cis*-oktadec-9-enovou, ikosanovou a oktadekanovou. Naopak nejnižší koncentrace byly zjištěny pro kyselinu heptanovou, undekanovou a tridekanovou (Tabulka 22, Obr. 21). Koncentrace mastných kyselin (markery pro úpravu masných výrobků) byly vyšší především v létě ve Šlapanicích.

Emise C₇ – C₂₀ monokarboxylových kyselin byly vyšší ve Šlapanicích během zimy (170 ng.m⁻³) i léta (222 ng.m⁻³) než v Brně (116 a 206 ng.m⁻³). Emise v létě byly vyšší než v zimě na obou lokalitách, na rozdíl od ostatních analyzovaných organických sloučenin. Kromě emisí z dopravy a úpravy masných výrobků se mohly na vyšší emisi karboxylových kyselin podílet také místní zdroje (např. grilování, opékání uzenin) a mikrobiální aktivita v půdě.

Nenasycené kyseliny se v ovzduší rozkládají mnohem rychleji než nasycené za vzniku nižších monokarboxylových kyselin a dikarboxylových kyselin. Z poměru mezi kyselinou stearovou (nasycená C₁₈ kyselina) a olejovou (nenasycená C₁₈ kyselina) můžeme určit stáří

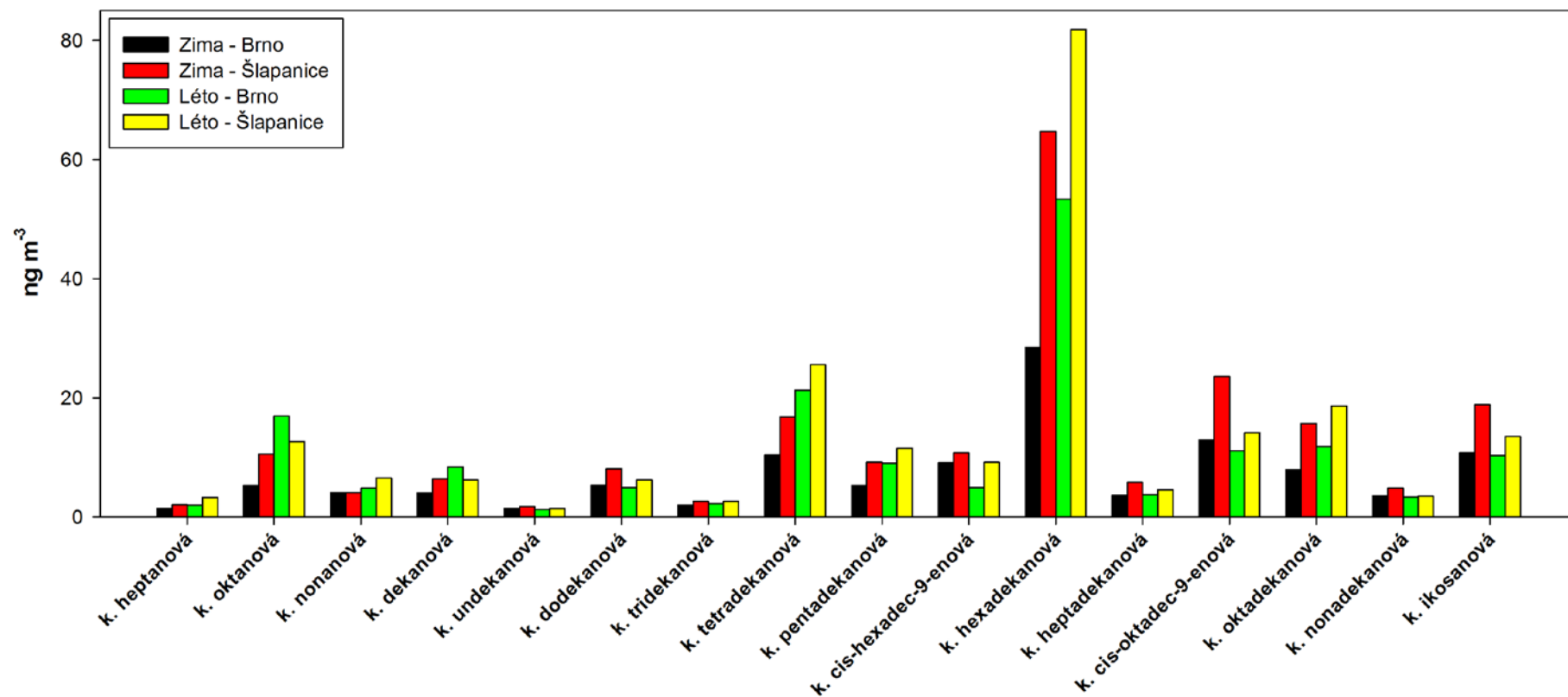
aerosolu v ovzduší [27]. Vyšší koncentrace kyseliny olejové byly nalezeny v zimě v Brně i ve Šlapanicích, zatímco v létě převažovalo množství kyseliny stearové. Z toho můžeme vyvodit závěr, že stáří aerosolu bylo v létě vyšší než v zimě.

Procentuální obsah sumy sledovaných monokarboxylových kyselin v organickém uhlíku byl 1,81 % v Brně a 2,53 % ve Šlapanicích v zimě a 3,30 % v Brně a 4,71 % ve Šlapanicích v létě.

Tabulka 22: Průměrné hmotnostní koncentrace monokarboxylových kyselin (ng.m^{-3}) v PM_{10} v Brně a Šlapanicích v zimě a v létě a jejich směrodatné odchylky.

Karboxylové kyseliny	Brno				Šlapanice			
	zima		léto		zima		léto	
	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka	průměrná koncentrace	směrodatná odchylka
heptanová	1,48	0,52	2,03	0,53	2,05	0,54	3,32	2,71
oktanová	5,31	3,08	16,9	14,5	10,6	7,88	12,7	7,06
nonanová	4,10	0,63	4,87	1,01	4,08	0,75	6,59	2,88
dekanová	4,04	1,12	8,43	6,66	6,42	3,60	6,24	2,35
undekanová	1,46	0,18	1,31	0,13	1,78	0,31	1,44	0,13
dodekanová	5,37	1,07	4,94	0,71	8,10	1,25	6,24	0,80
tridekanová	1,99	0,23	2,24	0,29	2,63	0,41	2,62	0,18
tetradekanová	10,4	2,19	21,3	5,24	16,8	4,58	25,6	3,52
pentadekanová	5,28	0,87	9,02	1,91	9,22	2,78	11,5	2,42
hexadekanová	28,5	5,06	53,4	12,6	64,7	17,5	81,8	34,7
heptadekanová	3,68	0,45	3,81	0,34	5,82	1,12	4,60	0,66
oktadekanová	7,96	2,85	11,8	5,32	15,7	5,30	18,7	14,3
nonadekanová	3,63	0,46	3,37	0,23	4,90	0,78	3,48	0,20
ikosanová	10,8	3,06	10,4	3,39	18,9	1,84	13,5	4,08
<i>cis</i> -hexadec-9-enová	9,10	2,21	4,92	2,00	10,8	6,15	9,18	6,69
<i>cis</i> -oktadec-9-enová	13,0	2,07	11,1	1,15	23,6	13,0	14,2	4,28

Suma kyselin	116	21,5	170	28,7	206	54,5	222	64,1
--------------	-----	------	-----	------	-----	------	-----	------



Obr. 21: Grafické znázornění průměrných koncentrací monokarboxylových kyselin v zimě a létě.

5.6.2 Porovnání koncentrací monokarboxylových kyselin s hodnotami v literatuře

Zjištěné koncentrace mastných kyselin v Brně a Šlapanicích odpovídaly hodnotám publikovaných v odborných časopisech (Tabulka 23).

Tabulka 23: Hmotnostní koncentrace C_{16} (palmitová), $C_{16=}$ (palmitolejová), C_{18} (stearová) a $C_{18=}$ (olejová) kyselin v ng.m^{-3} v aerosolech nalezené v literatuře.

Oblast	C_{16}	$C_{16=}$	C_{18}	$C_{18=}$	Lit.
Peking (Čína) ^a březen – duben, město	23,1	-	12,2	7,13	94
Miyun (Čína) ^a březen – duben, předměstí	5,52	-	2,78	1,13	94
Yulin (Čína) ^a březen – duben, doprava	74,1	-	33,9	39,9	94
Shanghai (Čína) ^a březen – duben, město	26,5	-	9,00	5,45	94
Qingdao (Čína) ^a březen – duben, město	28,5	-	12,2	5,15	94
Duolun (Čína) ^a březen – duben, domovní oblast	72,7	-	34,3	28,5	94
Marseille (Francie) ^a doprava – tunel	80,1	-	63,1	-	88
Marseille (Francie) ^b doprava – tunel	128	-	120	-	88
Ghent (Belgie) ^b zima	59,0	2,00	30,4	32,4	55
Ghent (Belgie) ^b léto	23,7	1,40	14,8	5,20	55
Fresno (Kalifornie) ^c prosinec	166	18,8	60,0	27,1	66
Bakersfield (Kalifornie) ^c prosinec	54,4	3,96	24,1	3,96	66
Philadelphia (USA) ^b červenec	13,4	-	5,30	-	106
Philadelphia (USA) ^b zima	35,8	-	18,8	-	108

Philadelphia (USA) ^b jaro	58,8	-	36,8	-	108
Philadelphia (USA) ^b léto	89,1	-	76,5	-	108
Philadelphia (USA) ^b podzim	58,4	-	35,1	-	108

^a PM_{2,5}; ^b PM₁₀; ^c jemné částice (d_p < 3 µm)

5.7 Organické sloučeniny v aerosolech v Brně a ve Šlapanicích

5.7.1 PM₁, organický uhlík, anhydridy monosacharidů, polyaromatické uhlovodíky, hopany a monokarboxylové kyseliny

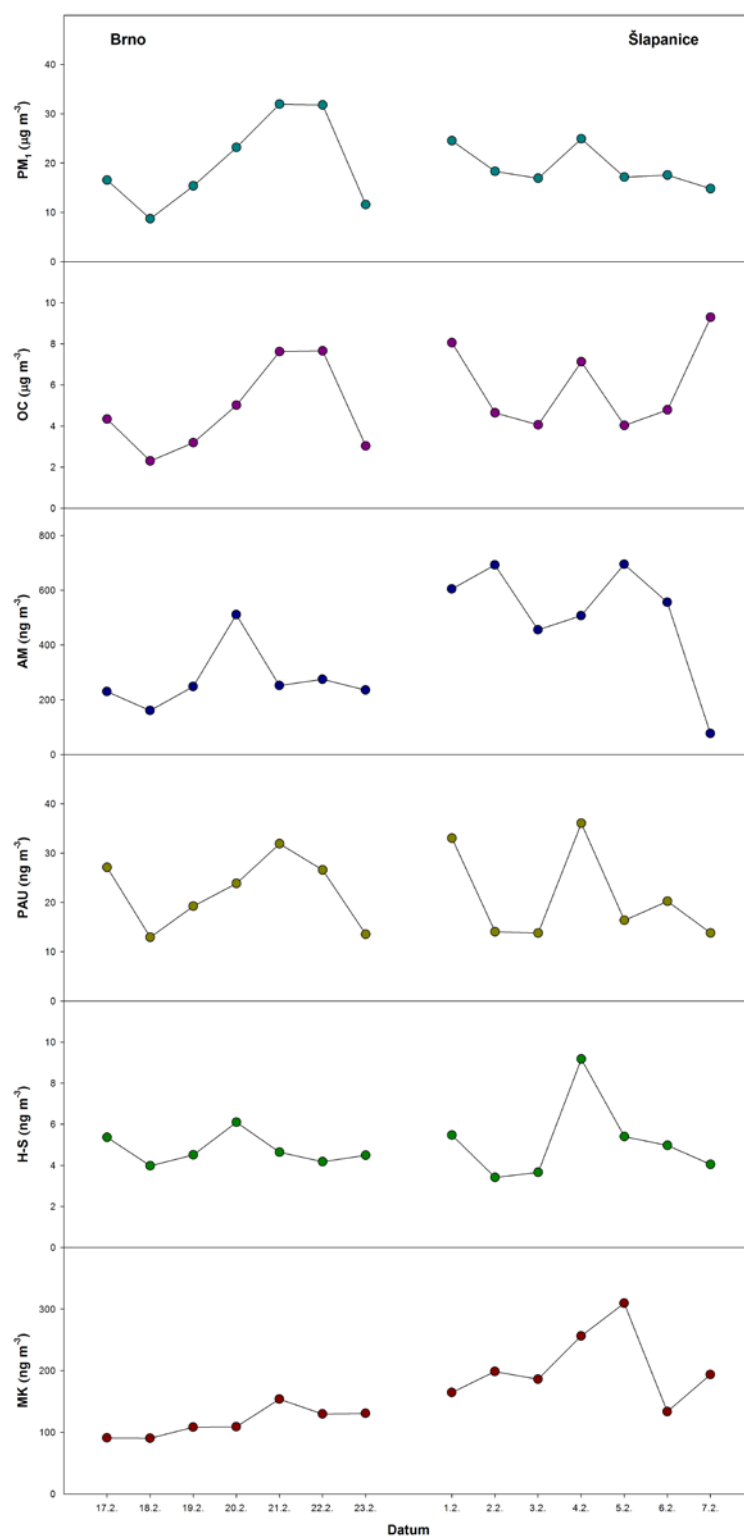
Tabulka 24 shrnuje sumy hmotnostních koncentrací analyzovaných organických sloučenin v jednotlivých obdobích v Brně a Šlapanicích v průběhu zimní a letní kampaně v 2009. Obsah organického uhlíku obsaženého v analyzovaných organických sloučeninách z celkového organického uhlíku obsaženého na filtrech během vzorkování v zimním období byl 4,91 % (Brno) a 6,74 % (Šlapanice) a v letním období 3,91 % (Brno) a 5,45 % (Šlapanice). Nejvíce se vyskytujícími sloučeninami byly v letním i zimním období monokarboxylové kyseliny a anhydridy monosacharidů. S výjimkou monokarboxylových kyselin se všechny organické sloučeniny nacházely v ovzduší v menších koncentracích v létě než v zimě.

Sumy hmotnostních koncentrací během jednotlivých dní znázorňují Obr. 22 a Obr. 23. Na Obr. 22 je vidět souvislost mezi růstem a poklesem hmotnostních koncentrací PM₁, OC, PAU a hopanů v zimě ve Šlapanicích. Podle diagnostických poměrů bylo převažujícím zdrojem hopanů v zimě spalování uhlí. Vyšší koncentrace PAU tento zdroj potvrzují.

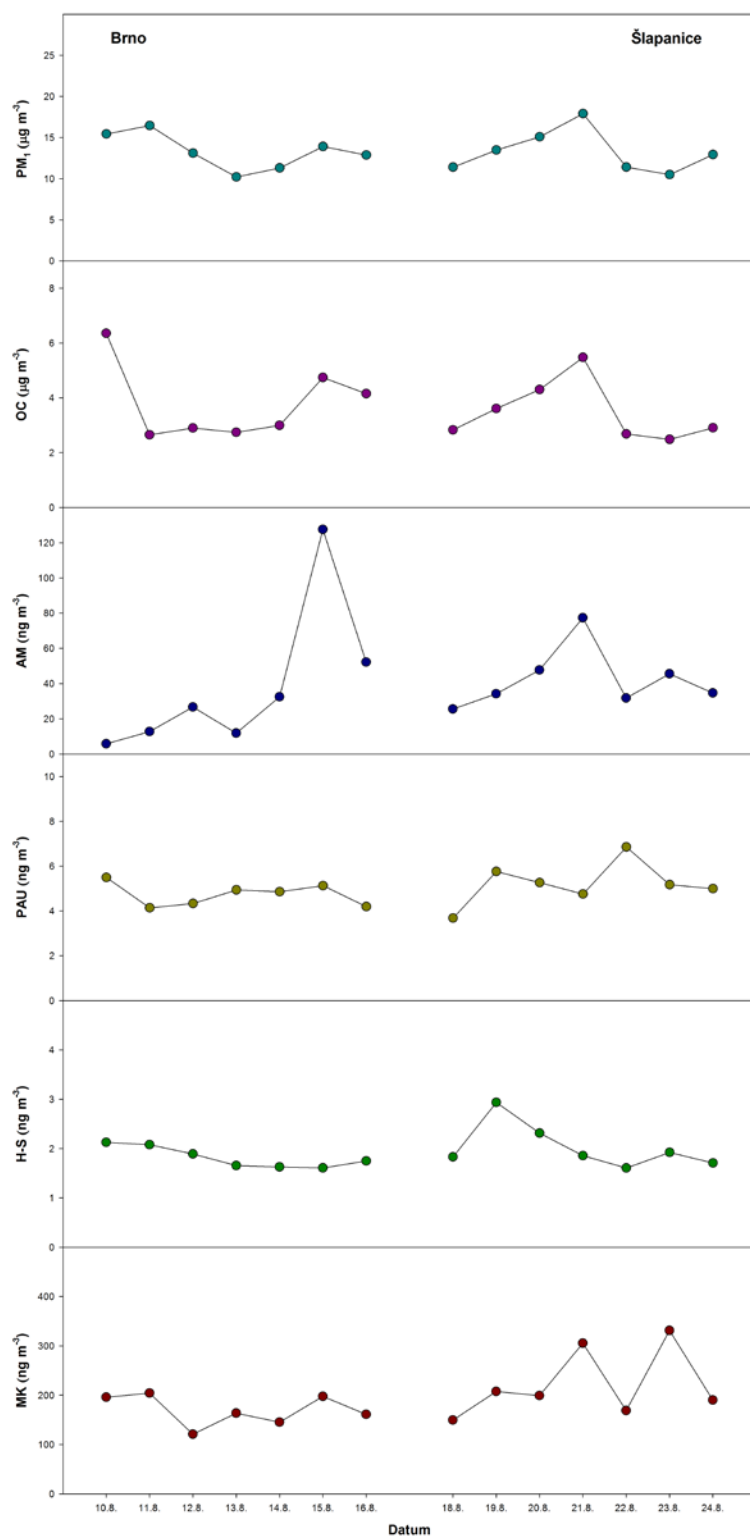
Tabulka 24: Průměrné hmotnostní koncentrace PM₁, OC a sum anhydridů monosacharidů (AM), polyaromatických uhlovodíků (PAU), hopanů a steranů (H-S) a monokarboxylových kyselin (MK) během vzorkování v Brně a ve Šlapanicích.

	PM ₁ µg.m ⁻³	OC µg.m ⁻³	AM ng.m ⁻³	PAU ng.m ⁻³	H-S ng.m ⁻³	MK ng.m ⁻³
Brno – zima	19,9	4,73	273	22,2	4,75	116
Šlapanice – zima	19,2	6,00	513	21,0	5,16	206
Brno – léto	13,3	3,79	38,5	4,73	1,82	170
Šlapanice – léto	13,5	3,47	42,4	5,21	2,03	222

Zima	19,5	5,36	393	21,6	4,95	161
Léto	13,3	3,63	40,4	4,97	1,92	196



Obr. 22: Analyzované organické sloučeniny v aerosolové frakci PM_1 v Brně a Šlapanicích v zimě.



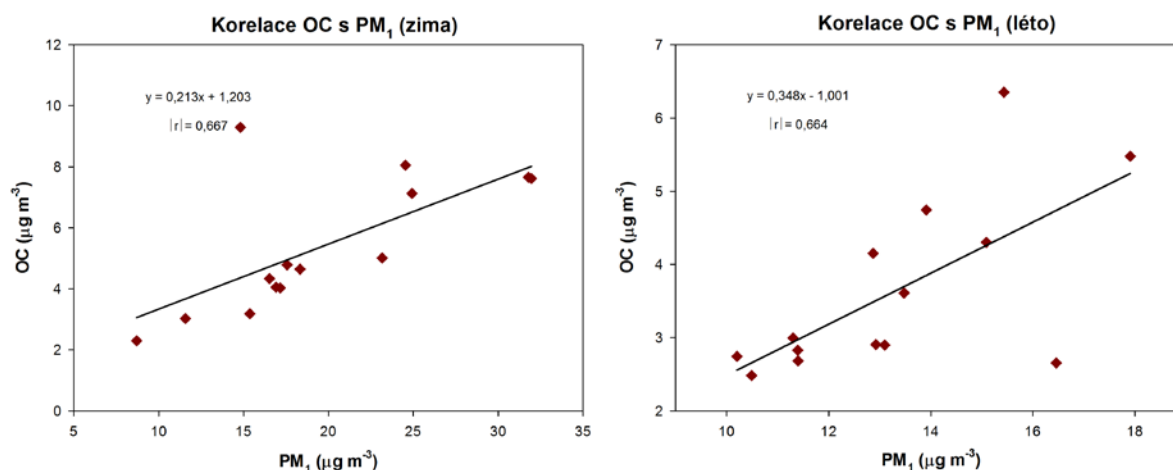
Obr. 23: Analyzované organické sloučeniny v aerosolové frakci PM_1 v Brně a Šlapanicích v létě.

5.7.2 Korelace

K měření těsnosti lineární závislosti dvou proměnných lze využít různé statistické parametry, mezi nejčastěji používané patří korelační koeficient. Z hlediska toho, zda je absolutní hodnota korelačního koeficientu blízká nule nebo jedné, hovoříme o slabě či silně korelovaných proměnných. Je-li absolutní hodnota korelačního koeficientu lineární regrese blízká nule, obecně nelze korelované proměnné jednoznačně prohlásit za slabě závislé, neboť mohou být silně závislé jinak než lineárně [109,110].

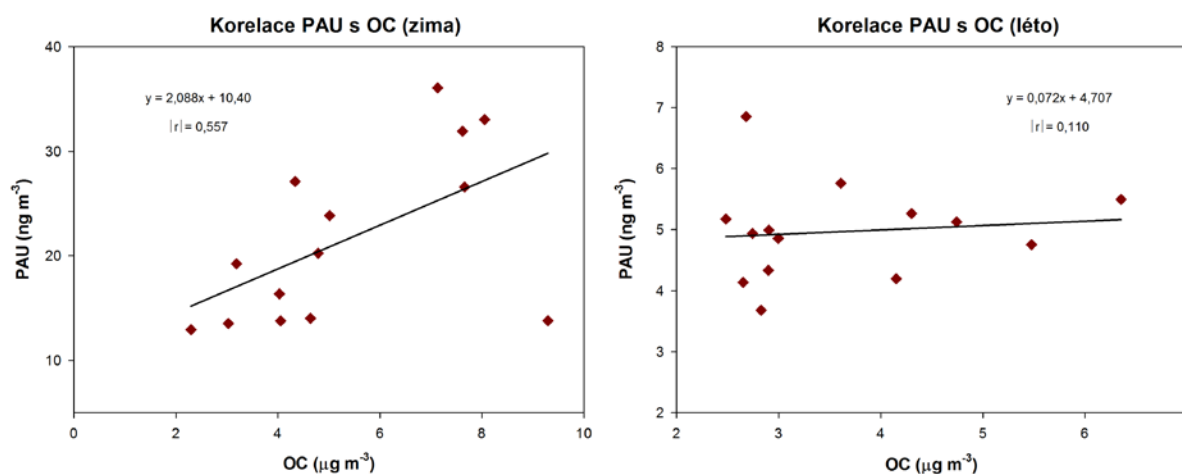
Byly zjišťovány korelace lineární regrese mezi koncentracemi OC a PM_{10} (Obr. 24), PAU a OC (Obr. 25), AM a teplotou (Obr. 26), PAU a teplotou (Obr. 26), hopenů a teplotou (Obr. 26), OC a teplotou (Obr. 26) a hopenů a PAU (Obr. 27).

Koncentrace OC korelovaly s koncentracemi PM_{10} v zimě i v létě, což znamená, že emise organických sloučenin ovlivňují celkovou hmotnostní koncentraci aerosolu v atmosféře.



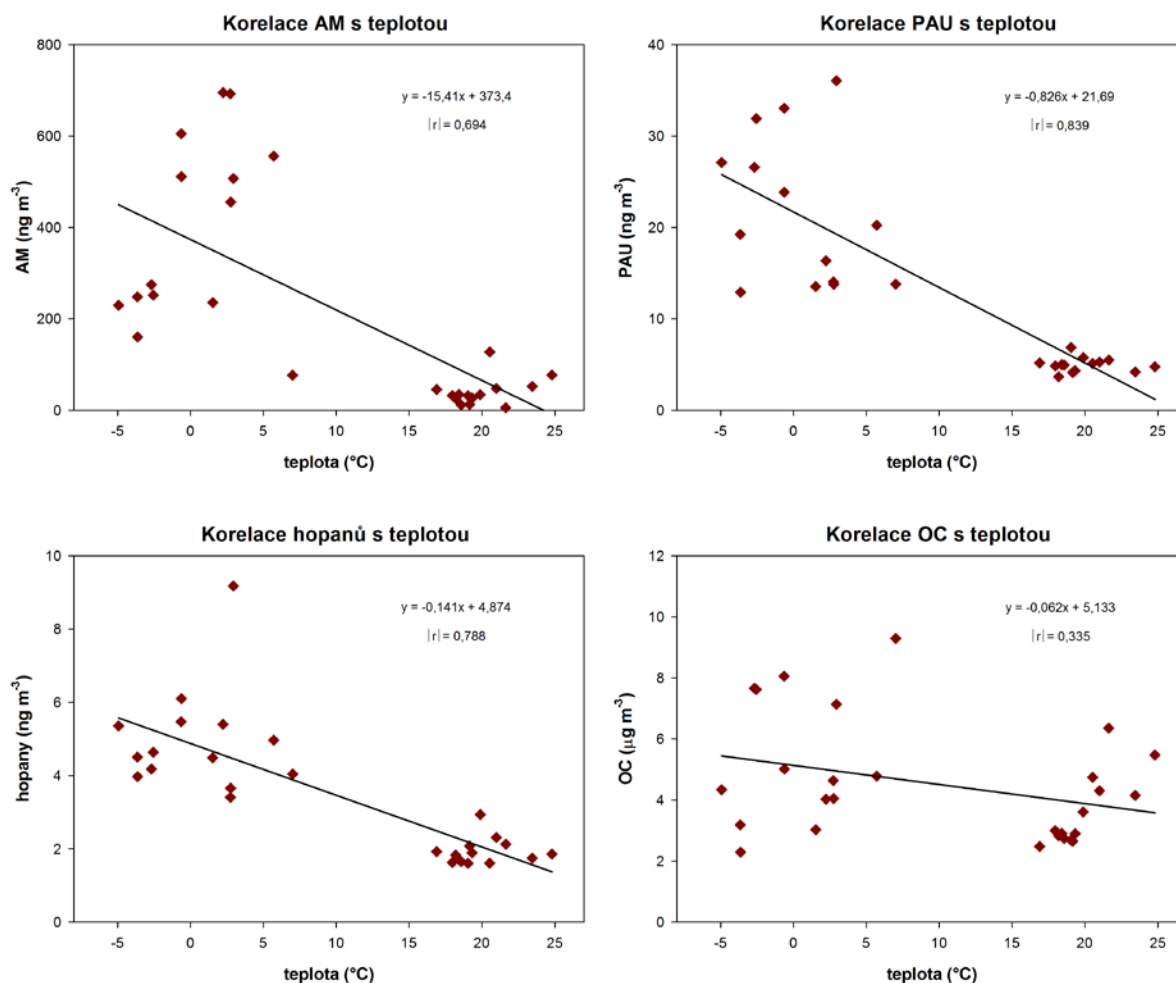
Obr. 24: Korelace OC s PM_{10} .

Korelace byla nalezena také u PAU s OC v zimě, jejichž významným zdrojem bylo spalování tuhých paliv, zemního plynu a dřeva. Naopak v létě byly emise z těchto zdrojů výrazně nižší, proto byla korelace mezi PAU a OC v létě slabá.



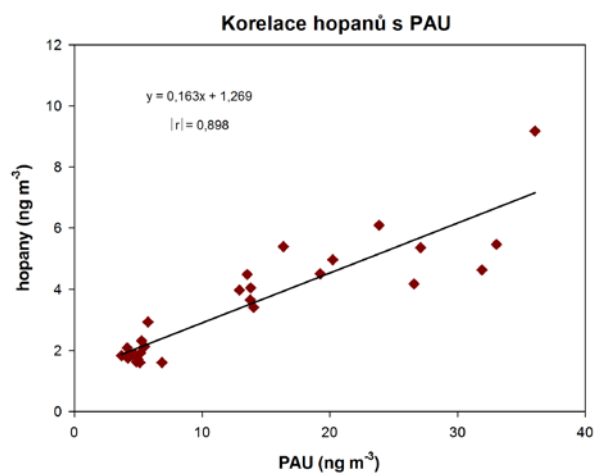
Obr. 25: Korelace PAU s OC.

Směrnice lineárních regresních přímek AM, PAU, hopanů a OC s teplotou jsou záporné, protože při nižších teplotách (zima) byly emise těchto sloučenin mnohem vyšší než v létě (vysoké teploty).

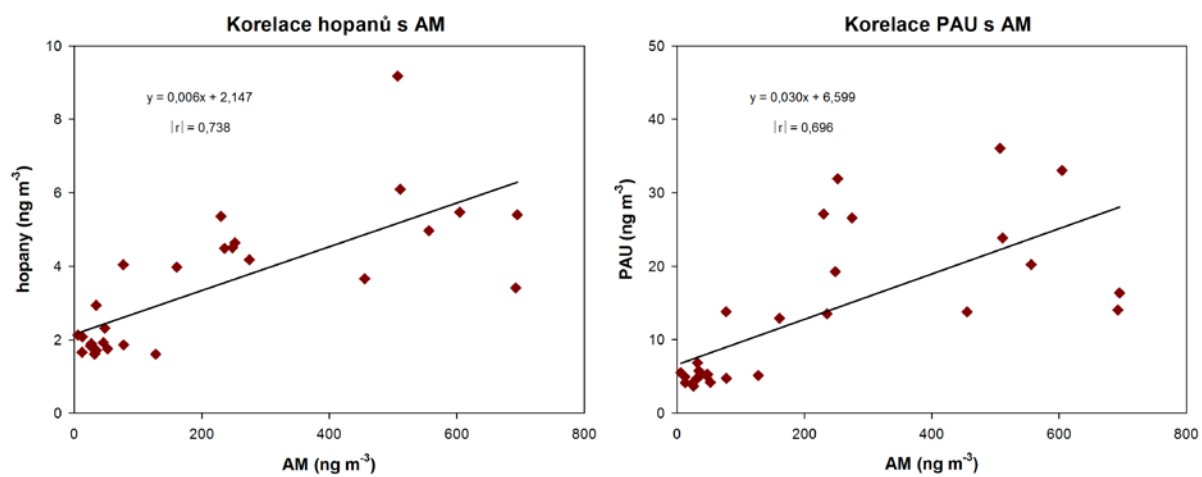


Obr. 26: Korelace AM, PAU, hopanů a OC s teplotou.

Koncentrace hopanů silně korelovaly s koncentracemi PAU ($r = 0,898$), z čehož vyplývá, že obě tyto skupiny sloučenin byly emitovány ze stejných emisních zdrojů (spalování uhlí a doprava). Byly nalezeny korelace také u hopanů s AM a PAU s AM (Obr. 28).



Obr. 27: Korelace hopenů s PAU.



Obr. 28: Korelace hopenů s AM a PAU s AM.

6. ZÁVĚR

Předložená disertační práce se zabývá analýzou organických markerů a následnou identifikací zdrojů atmosférických aerosolů. Markery (anhydridy monosacharidů, hopany a sterany, mastné kyseliny) byly sledovány na dvou lokalitách, v Brně a ve Šlapanicích, v aerosolové frakci PM_{10} . Anhydridy monosacharidů byly měřeny i v $PM_{2,5}$ frakci. K výpočtu diagnostických poměrů byly na obou lokalitách sledovány polyaromatické uhlovodíky a dále hmotnostní koncentrace PM_{10} a organického uhlíku.

Anhydridy monosacharidů slouží jako hlavní marker spalování biomasy (dřeva). Vyšší koncentrace byly nalezeny v zimě (vytápění domácností) hlavně ve Šlapanicích. V létě byly koncentrace mnohem nižší, což svědčí o menší intenzitě spalování biomasy, ale také o možné degradaci anhydridů monosacharidů vlivem reakce s OH radikály, jejichž koncentrace jsou v letním období naopak vyšší než v zimním.

Mezi organické markery dopravy a spalování uhlí patří hopany a sterany. Sterany se do ovzduší emitují z motorových olejů, zatímco hopany z dopravy (motorové oleje) a ze spalování uhlí. Vyšší koncentrace hopanů byly nalezeny v zimě v Brně i ve Šlapanicích, zatímco koncentrace *aaa* (20*R*)-cholestanu byly v zimě i v létě obdobné. Obě lokality byly emisemi z dopravy zatíženy v obou ročních obdobích stejně. V zimě byly navíc zatíženy emisemi ze spalování uhlí.

Další sledovanou skupinou organických sloučenin byly polyaromatické uhlovodíky (PAU). Emise PAU pocházejí především z nedokonalého spalování a z dopravy. Emise PAU byly vyšší v zimním období, kde převažovaly hlavně PAU se 4 benzenovými jádry. V létě byly v mírné převaze PAU s 5 jádry. Mezi PAU můžeme nalézt jednotlivé markery pro emise z automobilů s naftovými (nižší PAU) nebo benzínovými (vyšší PAU) motory, spalování jehličnatého dřeva (reten), spalování uhlí atd. Je však velmi obtížné od sebe tyto zdroje emisí PAU rozlišit.

Z dosažených výsledků lze konstatovat, že spalování dřeva, uhlí a jiných materiálů bylo hlavním zdrojem aerosolů v zimě. Vyplývá to z vyšších koncentrací anhydridů monosacharidů, ale také PAU a 22*R*-17*α*(H),21*β*(H)-homohopanu. Koncentrace PAU byly sice v zimním období podstatně nižší než koncentrace anhydridů monosacharidů, ovšem ve vzorcích aerosolů byla analyzována pouze malá část těchto PAU sloučenin, kterých se, jak bylo zjištěno, při spalování do ovzduší uvolňuje více než 100 PAU. V létě byla nejvýznamnějším zdrojem organického aerosolu doprava, což potvrzují i výpočty někdy zavádějících diagnostických poměrů pro PAU a vyšší hodnoty homohopanového indexu.

7. SEZNAM POUŽITÝCH LITERÁRNÍCH ZDROJŮ

- [1] Holoubek, I.: *Troposférická chemie*. Masarykova Univerzita v Brně, Brno, 2005. 159 s. ISBN 80-210-3656-7.
- [2] Spurny, K. R.: *Aerosol Chemical Processes in the Environment*. CRC Press LLC, USA, 2000. 640 p. ISBN 0-87371-829-1.
- [3] Ravindra, K.; Sokhi, R.; Van Grieken, R.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, no. 13, pp. 2895-2921. ISSN 1352-2310.
- [4] Imisní limit pro benzo[a]pyren. *Nářízení vlády č. 429/2005 Sb.* [cit. 16. 1. 2011].
Dostupné z:
<http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2009_enh/cze/pdf/limity.pdf>.
- [5] Mészáros, E.: *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999. 308p. ISBN 963-05-7624-4.
- [6] Jacobson, M. C.; Hansson, H. C.; Noone, K. J.; Charlson, R. J.: Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 2000, vol. 38, no. 2, pp. 267-294. ISSN 8755-1209.
- [7] Simoneit, B. R. T.: Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 2002, vol. 17, no. 3, pp. 129-162. ISSN 0883-2927.
- [8] Simoneit, B. R. T.; Schauer, J. J.; Nolte, C. G.; Oros, D. R.; Elias, V. O.; Fraser, M. P.; Rogge, W. F.; Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 1999, vol. 33, no. 2, pp. 173-182. ISSN 1352-2310.
- [9] Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, no. 13, pp. 1513-1544. ISSN 0883-2927.
- [10] Zdráhal, Z.; Oliveira, J.; Vermeylen, R.; Claeys, M.; Maenhaut, W.: Improved Method for Quantifying Levoglucosan and Related Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols and Application to Samples from Urban and Tropical Locations. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, no. 4, pp. 747-753. ISSN 0013-936X.
- [11] Schkolnik, G.; Rudich, Y.: Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 385, no. 1, pp. 26-33. ISSN 1618-2642.
- [12] Hennigan, C. J.; Sullivan, A. P.; Collett Jr., J. L.; Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters*, 2010, vol. 37, no. L09806. ISSN 0094-8276.
- [13] Hoffmann, D.; Tilgner, A.; Iinuma, Y.; Herrmann, H.: Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study. *Environmental Science and Technology*, 2010, vol. 44, no. 2, pp. 694-699. ISSN 0013-936X.
- [14] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from

- Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, no. 9, pp. 1716-1728. ISSN 0013-936X.
- [15] Simoneit, B. R. T.; Bi, X.; Oros, D. R.; Medeiros, P. M.; Song, G.; Fu, J.: Phenols and Hydroxy-PAHs (Arylphenols) as Tracers for Coal Smoke Particulate Matter: Source Tests and Ambient Aerosol Assessments. *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 21, pp. 7294-7302. ISSN 0013-936X.
- [16] Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, 2000, vol. 79, no. 5, pp. 515-536. ISSN 0016-2361.
- [17] Zhang, Y.; Schauer, J. J.; Zhang, Y.; Zeng, L.; Wei, Y.; Liu, Y.; Shao, M.: Characteristics of Particulate Carbon Emissions from Real-World Chinese Coal Combustion. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 14, pp. 5068-5073. ISSN 0013-936X.
- [18] Simoneit, B. R. T.; Medeiros, P. M.; Didyk, B. M.: Combustion Products of Plastics as Indicators for Refuse Burning in the Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, no. 18, pp. 6961-6970. ISSN 0013-936X.
- [19] Riddle, S. G.; Robert, M. A.; Jakober, Ch. A.; Hannigan, M. P.; Kleeman, M. J.: Size Distribution of Trace Organic Species Emitted from Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 6, pp. 1962-1969. ISSN 0013-936X.
- [20] Kleeman, M. J.; Riddle, S. G.; Robert, M. A.; Jakober, Ch. A.: Lubricating Oil and Fuel Contributions To Particulate Matter Emissions from Light-Duty Gasoline and Heavy-Duty Diesel Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 1, pp. 235-242. ISSN 0013-936X.
- [21] Kittelson, D. B.: Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 1998, vol. 29, no. 5-6, pp. 575-588. ISSN 0021-8502.
- [22] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 1993, vol. 27, no. 4, pp. 636-651. ISSN 0013-936X.
- [23] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1578-1587. ISSN 0013-936X.
- [24] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, no. 6, pp. 1169-1180. ISSN 0013-936X.
- [25] Phuleria, H. C.; Sheesley, R. J.; Schauer, J. J.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmospheric Environment*, 2007, vol. 41, no. 22, pp. 4653-4671. ISSN 1352-2310.
- [26] Riddle, S. G.; Robert, M. A.; Jakober, Ch. A.; Hannigan, M. P.; Kleeman, M. J.: Size Distribution of Trace Organic Species Emitted from Light-Duty Gasoline Vehicles.

- Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 21, pp. 7464-7471. ISSN 0013-936X.
- [27] Alves, C. A.: Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 2008, vol. 80, no. 1, pp. 21-82. ISSN 0001-3765.
 - [28] Phuleria, H. C.; Geller, M. D.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Size-Resolved Emissions of Organic Tracers from Light- and Heavy-Duty Vehicles Measured in a California Roadway Tunnel. *Environmental Science and Technology*, 2006, vol. 40, no. 13, pp. 4109-4118. ISSN 0013-936X.
 - [29] Song, Z.; You, M.; Duzgoren-Aydin, N. S.: Characterization of particulate organics accumulated on the ceiling of vehicular tunnels in HongKong and Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, no. 34, pp. 6398-6408. ISSN 1352-2310.
 - [30] Zielinska, B.; Campbell, D.; Lawson, D. R.; Ireson, R. G.; Weaver, Ch. S.; Hesterberg, T. W.; Larson, T.; Davey, M.; Liu, L. J. S.: Detailed Characterization and Profiles of Crankcase and Diesel Particulate Matter Exhaust Emissions Using Speciated Organics. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 15, pp. 5661-5666. ISSN 0013-936X.
 - [31] Canagaratna, M. R.; Jayne, J. T.; Ghertner, D. A.; Herndon, S.; Shi, Q.; Jimenez, J. L.; Silva, P. J.; Williams, P.; Lanni, T.; Drewnick, F.; Demerjian, K. L.; Kolb, Ch. E.; Worsnop, D. R.: Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles. *Aerosol Science and Technology*, 2004, vol. 38, no. 6, pp. 555-573. ISSN 0278-6826.
 - [32] Zielinska, B.; Sagebiel, J.; McDonald, J. D.; Whitney, K.; Lawson, D. R.: Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2004, vol. 54, no. 9, pp. 1138-1150. ISSN 1047-3289.
 - [33] Gross, D. S.; Barron, A. R.; Sukovich, E. M.; Warren, B. S.; Jarvis, J. C.; Suess, D. T.; Prather, K. A.: Stability of single particle tracers for differentiating between heavy- and light-duty vehicle emissions. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, no. 16, pp. 2889-2901. ISSN 1352-2310.
 - [34] Geller, M. D.; Sardar, S. B.; Phuleria, H.; Fine, P. M.; Sioutas, C.: Measurements of Particle Number and Mass Concentrations and Size Distributions in a Tunnel Environment. *Environmental Science and Technology*, 2005, vol. 39, no. 22, pp. 8653-8663. ISSN 0013-936X.
 - [35] Allen, J. O.; Mayo, P. R.; Hughes, L. S.; Salmon, L. G.; Cass, G. R.: Emissions of Size-Segregated Aerosols from On-Road Vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, no. 21, pp. 4189-4197. ISSN 0013-936X.
 - [36] Chellam, S.; Kulkarni, P.; Fraser, M. P.: Emissions of organic compounds and trace metals in fine particulate matter from motor vehicles: A tunnel study in Houston, Texas. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2005, vol. 55, no. 1, pp. 60-72. ISSN 1047-3289.
 - [37] Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel.

- Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, no. 14, pp. 2051-2060. ISSN 0013-936X.
- [38] Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Kreisberg, N. M.; Stolzenburg, M. R.; Hering, S. V.: On-road measurement of fine particle and nitrogen oxide emissions from light- and heavy-duty motor vehicles. *Atmospheric Environment*, 1999, vol. 33, no. 18, pp. 2955-2968. ISSN 1352-2310.
 - [39] Marr, L. C.; Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Miguel, A. H.; Hering, S. V.; Hammond, S. K.: Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 18, pp. 3091-3099. ISSN 0013-936X.
 - [40] Miguel, A. H.; Kirchstetter, T. W.; Harley, R. A.; Hering, S. V.: On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. *Environmental Science and Technology*, 1998, vol. 32, no. 4, pp. 450-455. ISSN 0013-936X.
 - [41] Nolte, Ch. G.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Meat Smoke. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 19, pp. 3313-3316. ISSN 0013-936X.
 - [42] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.: Sources of Fine Organic Aerosol. 1. Charbroilers and Meat Cooking Operations. *Environmental Science and Technology*, 1991, vol. 25, no. 6, pp. 1112-1125. ISSN 0013-936X.
 - [43] Koeber, R.; Bayona, J. M.; Niessner, R.: Determination of Benzo[a]pyrene Diones in Air Particulate Matter with Liquid Chromatography Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1552-1558. ISSN 0013-936X.
 - [44] Oros, D. R.; Abas, M. R.; Omar, N. Y. M. J.; Rahman, N. A.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry*, 2006, vol. 21, no. 6, pp. 919-940. ISSN 0883-2927.
 - [45] Schmidl, C.; Marr, I.L.; Caseiro, A.; Kotianová, P.; Berner, A.; Bauer, H.; Kasper-Giebl, A.; Puxbaum, H.: Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, no. 1, pp. 126-141. ISSN 1352-2310.
 - [46] Křůmal, K.; Mikuška, P.; Večeřa, Z.: Zdroje, výskyt a analýza karboxylových kyselin v ovzduší. *Chemické Listy*, 2009, roč. 103, č. 4, s. 277-283. ISSN 0009-2770.
 - [47] Zielinska, B.; Sagebiel, J.; Arnošt, W. P.; Rogers, C. F.; Kelly, K. E.; Wagner, D. A.; Lighty, J. S.; Sarofim, A. F.; Palmer, G.: Phase and Size Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Diesel and Gasoline Vehicle Emissions. *Environmental Science and Technology*, 2004, vol. 38, no. 9, pp. 2557-2567. ISSN 0013-936X.
 - [48] Schnelle-Kreis, J.; Sklorz, M.; Peters, A.; Cyrus, J.; Zimmermann, R.: Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, no. 40, pp. 7702-7714. ISSN 1352-2310.
 - [49] Pashynska, V.; Vermeylen, R.; Vas, G.; Maenhaut, W.; Claeys, M.: Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of

- levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. *Journal of Mass Spectrometry*, 2002, vol. 37, no. 12, pp. 1249-1257. ISSN 1076-5174.
- [50] Wan, E. C. H.; Yu, J. Z.: Analysis of Sugars and Sugar Polyols in Atmospheric Aerosols by Chloride Attachment in Liquid Chromatography/Negative Ion Electrospray Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 7, pp. 2459-2466. ISSN 0013-936X.
- [51] Wan, E. C. H.; Yu, J. Z.: Determination of sugar compounds in atmospheric aerosols by liquid chromatography combined with positive electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1107, no. 1-2, pp. 175-181. ISSN 0021-9673.
- [52] Oros, D. R.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry*, 2001, vol. 16, no. 13, pp. 1545-1565. ISSN 0883-2927.
- [53] Gogou, A. I.; Apostolaki, M.; Stephanou, E. G.: Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 1998, vol. 799, no. 1-2, pp. 215-231. ISSN 0021-9673.
- [54] Simoneit, B. R. T.; Elias, V. O.; Kobayashi, M.; Kawamura, K.; Rushdi, A. I.; Medeiros, P. M.; Rogge, W. F.; Didyk, B. M.: Sugars - Dominant Water-Soluble Organic Compounds in Soils and Characterization as Tracers in Atmospheric Particulate Matter. *Environmental Science and Technology*, 2004, vol. 38, no. 22, pp. 5939-5949. ISSN 0013-936X.
- [55] Kubátová, A.; Vermeylen, R.; Clayes, M.; Cafmeyer, J.; Maenhaut, W.: Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: Characterization, sources, and seasonal differences. *Journal of Geophysical Research*, 2002, vol. 107, no. D21, pp. 8343. ISSN 0747-7309.
- [56] Kleeman, M. J.; Riddle, S. G.; Jakober, Ch. A.: Size Distribution of Particle-Phase Molecular Markers during a Severe Winter Pollution Episode. *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, no. 17, pp. 6469-6475. ISSN 0013-936X.
- [57] Hsu, Ch.; Cheb, Ch.; Lee, Ch.; Ding, W.: Derivatization procedures and determination of levoglucosan and related monosaccharide anhydrides in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, 2007, vol. 72, no. 1, pp. 199-205. ISSN 0039-9140.
- [58] Oros, D. R.; Abas, M. R.; Omar, N. Y. M. J.; Rahman, N. A.; Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning, Part 3. Grasses. *Applied Geochemistry*, 2006, vol. 21, no. 6, pp. 919-940. ISSN 0883-2927.
- [59] Engling, G.; Carrico, Ch. M.; Kreidenweis, S. M.; Collet Jr, J. L.; Day, D. E.; Malm, W. C.; Lincoln, E.; Hao, W. M.; Iinuma, Y.; Hermann, H.: Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection. *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, pp. S299-S311. ISSN 1352-2310.

- [60] Jordan, T. B.; Seen, A. J.; Jacobsen, G. E.: Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, no. 27, pp. 5316-5321. ISSN 1352-2310.
- [61] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology*, 1993, vol. 27, no. 9, pp. 1892-1904. ISSN 0013-936X.
- [62] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology*, 1993, vol. 27, no. 13, pp. 2736-2744. ISSN 0013-936X.
- [63] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol. 6. Cigarette Smoke in the Urban Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 1994, vol. 28, no. 7, pp. 1375-1388. ISSN 0013-936X.
- [64] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol. 7. Hot Asphalt Roofing Tar Pot Fumes. *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, no. 10, pp. 2726-2730. ISSN 0013-936X.
- [65] Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Sources of Fine Organic Aerosol. 8. Boilers Burning No. 2 Distillate Fuel Oil. *Environmental Science and Technology*, 1997, vol. 31, no. 10, pp. 2731-2737. ISSN 0013-936X.
- [66] Schauer, J. J.; Cass, G. R.: Source Apportionment of Wintertime Gas-Phase and Particle-Phase Air Pollutants Using Organic Compounds as Tracers. *Environmental Science and Technology*, 2000, vol. 34, no. 9, pp. 1821-1832. ISSN 0013-936X.
- [67] Fraser, M. P.; Buzcu, B.; Yue, Z. W.; McCaughey, G. R.; Desal, N. R.; Allen, D. T.; Seila, R. L.; Lonneman, W. A.; Harley, R. A.: Separation of Fine Particulate Matter Emitted from Gasoline and Diesel Vehicles Using Chemical Mass Balancing Techniques. *Environmental Science and Technology*, 2003, vol. 37, no. 17, pp. 3904-3909. ISSN 0013-936X.
- [68] Bergauff, M.; Ward, T.; Nosan, C.; Palmer, Ch. P.: Determination and evaluation of selected organic chemical tracers for wood smoke in airborne particulate matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, vol. 88, no. 7, pp. 473-486. ISSN 0306-7319.
- [69] Dye, Ch.; Yttri, K. E.: Determination of Monosaccharide Anhydrides in Atmospheric Aerosols by Use of High-Performance Liquid Chromatography Combined with High-Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2005, vol. 77, no. 6, pp. 1853-1858. ISSN 0003-2700.
- [70] Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 10, pp. 1566-1577. ISSN 0013-936X.
- [71] Ion, A. C.; Vermeylen, R.; Kourtchev, I.; Cafmeyer, J.; Chi, X.; Gelencsér, A.; Maenhaut, W.; Clayes, M.: Polar organic compounds in rural PM_{2.5} aerosols from K-

- puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, vol. 5, pp. 1805-1814. ISSN 1680-7324.
- [72] ČSN EN 12341: 2000. Kvalita ovzduší – Stanovení frakce PM₁₀ aerosolových částic – Referenční metoda a postup při terénní zkoušce ověření požadované těsnosti shody mezi výsledky hodnocené a referenční metody. Praha: Český normalizační institut, 2000. 24 s.
- [73] Meloun, M.; Militký, J.: *Statistická analýza experimentálních dat*. Academia, Praha, 2004. 953 s. ISBN 80-200-1254-0.
- [74] Meloun, M.; Militký, J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Plus, Praha, 1994. 839 s. ISBN 80-85297-56-6.
- [75] Puxbaum, H.; Caseiro, A.; Sanchez-Ochoa, A.; Kasper-Giebl, A.; Claeys, M.; Gelencser, A.; Legrand, M.; Preunkert, S.; Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research*, 2007, vol. 112, no. D23, pp. D23S05. ISSN 0148-0227.
- [76] Yttri, K.E.; Dye, C.; Braathen O.-A.; Simpson D.; Steinnes E.: Carbonaceous aerosols in Norwegian urban areas. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, no. 6, pp. 2007-2020. ISSN 1680-7316.
- [77] Ek, M.; Gellerstedt, G.; Henriksson, G. (Ed.): *Pulp and paper chemistry and technology. Volume 1. Wood Chemistry and Biotechnology*. Walter De Gruyter, Berlin, 2009. 308 p. ISBN 978-3-11-021339-3.
- [78] Ministerstvo zemědělství České republiky: *Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství České republiky v roce 2009* [online]. 2009, poslední revize 3. 1. 2011 [cit. 16. 1. 2011].
Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/file/60217/Zprava_o_stavu_lesa_09.pdf>.
- [79] Bahm, K.; Khalil, M. A. K.: A new model of tropospheric hydroxyl radical concentrations. *Chemosphere*, 2004, vol. 54, no. 2, pp. 143-166. ISSN 0045-6535.
- [80] Cai, Ch.; Hogrefe, C.; Katsafados, P.; Kallos, G.; Beauharnois, M.; Schwab, J. J.; Ren, X.; Brune, W. H.; Zhou, X.; He, Y.; Demerjian, K. L.: Performance evaluation of an air quality forecast modeling system for a summer and winter season – Photochemical oxidants and their precursors. *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, no. 37, pp. 8585-8599. ISSN 1352-2310.
- [81] Český Statistický Úřad: *Podrobné údaje v publikacích ze SLDB 2001* [online]. 2001, poslední revize 19. 7. 2010 [cit. 16. 1. 2011].
Dostupné z:
<http://www.brno.czso.cz/xb/redakce.nsf/i/podrobne_udaje_v_publikacich_ze_slldb_2001>.
- [82] Draxler, R. R., Rolph, G. D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
Website. <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>. [cit. 22. 4. 2010].
- [83] Caseiro, A.; Bauer, H.; Schmidl, C.; Pio, C. A.; Puxbaum, H.: Wood burning impact on PM₁₀ in three Austrian regions. *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, no. 13, pp. 2186-2195. ISSN 1352-2310.

- [84] Iinuma, Y.; Engling, G.; Puxbaum, H.; Herrmann, H.: A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, no. 6, pp. 1367-1371. ISSN 1352-2310.
- [85] Nolte, Ch.; Schauer, J. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T.: Highly Polar Organic Compounds Present in Wood Smoke and in the Ambient Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 2001, vol. 35, no. 10, pp. 1912-1919. ISSN 0013-936X.
- [86] Jia, Y.; Bhat, S.; Fraser, M. P.: Characterization of saccharides and other organic compounds in fine particles and the use of saccharides to track primary biologically derived carbon sources. *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, no. 5, pp. 724-732. ISSN 1352-2310.
- [87] Barro, R.; Regueiro, J.; Llompart, M.; Garcia-Jares, C.: Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Journal of Chromatography A*, 2009, vol. 1216, no. 3, pp. 540-566. ISSN 0021-9673.
- [88] Haddad, I. E.; Marchand, N.; Dron, J.; Temime-Roussel, B.; Quivet, E.; Wortham, H.; Jaffrezo, J. L.; Nadjel, Ch.; Voisin, D.; Besombes, J. L.; Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France. *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, no. 39, pp. 6190-6198. ISSN 1352-2310.
- [89] Muránszky, G.; Óvári, M.; Cirát, I.; Csiba, P.; Dobai, R.; Zárny, Z. G.: Chemical characterization of PM10 fractions of urban aerosol. *Microchemical Journal*, 2010, doi:10.1016/j.microc.2010.10.002. ISSN 0026-265X. Article In Press.
- [90] Schnelle-Kreis, J.; Sklorz, M.; Orasche, J.; Stölzel, M.; Peters, A.; Zimmermann, R.: Semi Volatile Organic Compounds in Ambient PM2.5. Seasonal Trends and Daily Resolved Source Contributions. *Environmental Science and Technology*, 2007, vol. 41, no. 11, pp. 3821-3828. ISSN 0013-936X.
- [91] Barrero Mazquiarán, M. A.; Ortiz de Pinedo, L. C.: Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Research*, 2007, vol. 85, no. 3-4, pp. 288-299. ISSN 0169-8095.
- [92] Lim, L. H.; Harrison, R. M.; Harrad, S.: The Contribution of Traffic to Atmospheric Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 1999, vol. 33, no. 20, pp. 3538-3542. ISSN 0013-936X.
- [93] Castellano, A. V.; Cancio, J. L.; Alemán, P. S.; Rodríguez, J. S.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, 2003, vol. 29, no. 4, pp. 475-480. ISSN 0160-4120.
- [94] Hou, X.; Zhuang, G.; Sun, Y.; An, Z.: Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM2.5 aerosols in dust season in China. *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, no. 18, pp. 3251-3262. ISSN 1352-2310.
- [95] Český hydrometeorologický ústav. Tabešní přehled 2009: *Průměrné měsíční koncentrace persistentních organických látek* [online]. 2009, [cit. 16. 1. 2011]. Dostupné z:
<http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2009_enh/cze/pollution_month/month_POPS.html>

- [96] Ciganek, M.; Neca, J.; Adamec, V.; Janosek, J.; Machala, M.: A combined chemical and bioassay analysis of traffic-emitted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 2004, vol. 334, pp. 141-148. ISSN 0048-9697.
- [97] Leníček, J.; Sekyra, M.; Bedničková, K.; Beneš, I.; Šípek, F.: Fractionation and Chemical Analysis of Urban Air Particulate Extracts. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2000, vol. 77, no. 4, pp. 269-288. ISSN 0306-7319.
- [98] Guo, H.; Lee, S. C.; Ho, K. F.; Wang, X. M.; Zou, S. C.: Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, no. 38, pp. 5307-5317. ISSN 1352-2310.
- [99] Mandalakis, M.; Tsapakis, M.; Toga, A.; Stepanou, E. G.: Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*, 2002, vol. 36, no. 25, pp. 4023-4035. ISSN 1352-2310.
- [100] Vasconcellos, P. C.; Zacarias, D.; Pires, M. A. F.; Pool, C. S.; Carvalho, L. R. F.: Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 2003, vol. 37, no. 21, pp. 3009-3018. ISSN 1352-2310.
- [101] Li, Z.; Sjodin, A.; Porter, E. N.; Patterson Jr., D. G.; Needham, L. L.; Lee, S.; Russell, A. G.; Mulholland, J. A.: Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. *Atmospheric Environment*, 2009, vol. 43, no. 5, pp. 1043-1050. ISSN 1352-2310.
- [102] Lim, M. C. H.; Ayoko, G. A.; Morawska, L.: Characterization of elemental and polycyclic aromatic hydrocarbon compositions of urban air in Brisbane. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, no. 3, pp. 463-476. ISSN 1352-2310.
- [103] Possanzini, M.; Di Palo, V.; Gigliucci, P.; Scianò, M. C. T.; Cecinato, A.: Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmospheric Environment*, 2004, vol. 38, no. 12, pp. 1727-1734. ISSN 1352-2310.
- [104] Dallarosa, J. B.; Mõnego, J. G.; Teixeira, E. C.; Stefens, J. L.; Wiegand, F.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 9, pp. 1609-1625. ISSN 1352-2310.
- [105] Bi, X.; Simoneit, B. R. T.; Sheng, G.; Fu, J.: Characterization of molecular markers in smoke from residential coal combustion in China. *Fuel*, 2008, vol. 87, no. 1, pp. 112-119. ISSN 0016-2361.
- [106] Sihabut, T.; Ray, J.; Northcross, A.; McDow, S. R.: Sampling artifact estimates for alkanes, hopanes, and aliphatic carboxylic acids. *Atmospheric Environment*, 2005, vol. 39, no. 37, pp. 6945-6956. ISSN 1352-2310.
- [107] Andreou, G.; Rapsomanikis, S.: Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. *Science of the Total Environment*, 2009, vol. 407, no. 21, pp. 5750-5760. ISSN 0048-9697.

- [108] Lia, M.; McDow, S. R.; Tollerud, D. J.; Mazurek, M. A.: Seasonal abundance of organic molecular markers in urban particulate matter from Philadelphia, PA. *Atmospheric Environment*, 2006, vol. 40, no. 13, pp. 2260-2273. ISSN 1352-2310.
- [109] Eckschlager, K.; Horsák, I.; Kodejš, Z.: *Výhodnocování analytických výsledků a metod*, SNTL, Praha, 1980. 224 s. ISBN 04-610-80.
- [110] Bílková, D.; Budinský, P.; Vohánka, V.: *Pravděpodobnost a statistika*. Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk, Plzeň, 2009. 640 s. ISBN 978-80-7380-224-0.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AM	anhydridy monosacharidů
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
BaA	benzo[<i>a</i>]anthracen
BaP	benzo[<i>a</i>]pyren
BeP	benzo[<i>e</i>]pyren
BFs	benzofluorantheny
BghiP	benzo[<i>g,h,i</i>]perylene
BSTFA	<i>N,O</i> -bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid
CT	chrysen a trifenylen
ČSN	česká státní norma
DCM	dichlormethan
ESI	ionizace elektrosprejem
FID	plamenově ionizační detektor
Flu	fluoranthén
GC	plynová chromatografie
HDPE	vysokohustotní polyethylen
HPLC	vysoce účinná kapalinová chromatografie
IcdP	indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pyren
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MeOH	methanol
MS	hmotnostní spektrometrie
MSTFA	<i>N</i> -methyl- <i>N</i> -trimethylsilyltrifluoroacetamid
nd	„not detected“, nedetekovatelné
OC	organický uhlík
PAD	pulsní amperometrická detekce
PAU	polyaromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenyly
PET	poly(ethylenetereftalát)
PFE	„pressurized fluid extraction“, vysokotlaká fluidní extrakce
PM ₁	částice, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 1 μm
PM ₁₀	částice, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 10 μm
PM _{2,5}	částice, jejichž aerodynamický průměr je menší nebo roven 2,5 μm
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	poly(vinylchlorid)
Pyr	pyren
SIM	„selected ion monitoring“, selektivní monitorování iontů
TMCS	trimethylchlorosilan
TMSI	<i>N</i> -trimethylsilylimidazol
TOFMS	hmotnostní spektrometrie s analyzátozem doby letu
TSP	„total suspended particles“, aerosol bez velikostního rozlišení částic

9. PŘÍLOHY

Příloha 1: Seznam tabulek.

Příloha 2: Seznam obrázků.

Příloha 3: Seznam publikací.

Příloha 4: Seznam konferenčních příspěvků.

Příloha 5: Příklad chromatogramu z analýzy anhydridů monosacharidů.

Příloha 6: Příklad chromatogramů z analýzy polyaromatických uhlovodíků.

Příloha 7: Příklad chromatogramů z analýzy hopanů a cholestanu.

Příloha 8: Příklad chromatogramu z analýzy monokarboxylových kyselin.

Příloha 1: Seznam tabulek.

- Tabulka 1: Zdroje organických sloučenin v aerosolové frakci v atmosféře.
- Tabulka 2: Zdroje hlavních molekulových markerů identifikovaných v emisích při spalování biomasy.
- Tabulka 3: Diagnostické poměry PAU.
- Tabulka 4: Metody použité pro extrakci organických sloučenin z filtrů a derivatizační činidla pro derivatizaci polárních sloučenin.
- Tabulka 5: Hlavní organické markery a analytické metody pro jejich stanovení.
- Tabulka 6: Hmoty m/z pro PAU.
- Tabulka 7: Charakteristické hmoty m/z pro estery monokarboxylových kyselin.
- Tabulka 8: Limity detekce a meze stanovitelnosti pro AM (ng.m^{-3}).
- Tabulka 9: Limity detekce a meze stanovitelnosti (ng.m^{-3}) pro ostatní analyzované organické sloučeniny.
- Tabulka 10: Průměrné hmotnostní koncentrace aerosolu a organického uhlíku (OC) v jednotlivých frakcích v $\mu\text{g.m}^{-3}$.
- Tabulka 11: Průměrné hmotnostní koncentrace (ng.m^{-3}) levoglukosanu, mannosanu a galaktosanu a jejich směrodatné odchylky během odběrových kampaní.
- Tabulka 12: Procentuální příspěvky jednotlivých AM k celkové koncentraci AM v PM_1 a $\text{PM}_{2,5}$.
- Tabulka 13: Relativní příspěvky (%) jednotlivých AM ku hmotnosti PM_1 , $\text{PM}_{2,5}$ a OC.
- Tabulka 14: Hmotnostní koncentrace AM (ng.m^{-3}) v aerosolech nalezené v literatuře.
- Tabulka 15: Průměrné hmotnostní koncentrace PAU (ng.m^{-3}) v PM_1 v Brně a Šlapanicích v zimě a v létě a jejich směrodatné odchylky.
- Tabulka 16: Procentuální obsah jednotlivých skupin PAU podle benzenových jader na celkové sumě analyzovaných PAU.
- Tabulka 17: Hmotnostní koncentrace PAU (ng.m^{-3}) v aerosolech nalezené v literatuře.
- Tabulka 18: Hmotnostní koncentrace PAU (ng.m^{-3}) v aerosolech a plynné fázi ve vybraných městech v České republice v roce 2009.
- Tabulka 19: Průměrné hmotnostní koncentrace (ng.m^{-3}) a směrodatné odchylky hopanů a cholestanu.
- Tabulka 20: Hmotnostní koncentrace hopanů a cholestanu (ng.m^{-3}) v aerosolech nalezené v literatuře.
- Tabulka 21: Vypočítané diagnostické poměry pro PAU a hopany.
- Tabulka 22: Průměrné hmotnostní koncentrace monokarboxylových kyselin (ng.m^{-3}) v PM_1 v Brně a Šlapanicích v zimě a v létě a jejich směrodatné odchylky.
- Tabulka 23: Hmotnostní koncentrace C_{16} (palmitová), $\text{C}_{16=}$ (palmitolejová), C_{18} (stearová) a $\text{C}_{18=}$ (olejová) kyselin v ng.m^{-3} v aerosolech nalezené v literatuře.
- Tabulka 24: Průměrné hmotnostní koncentrace PM_1 , OC a sum anhydridů monosacharidů (AM), polyaromatických uhlovodíků (PAU), hopanů a steranů (H-S) a monokarboxylových kyselin (MK) během vzorkování v Brně a ve Šlapanicích.

Příloha 2: Seznam obrázků.

- Obr. 1: Hlavní produkty při spalování celulosy (levoglukosan) a hemicelulosy (mannosan a galaktosan).
- Obr. 2: Strukturní vzorce molekulových markerů ze spalování jehličnatého dřeva.
- Obr. 3: Strukturní vzorce molekulových markerů ze spalování listnatého dřeva a travin a cholesterol.
- Obr. 4: Hopany určující stáří uhlí.
- Obr. 5: Chemické vzorce molekulových markerů z dopravy.
- Obr. 6: Brno a Šlapanice.
- Obr. 7: Velkoobjemový vzorkovač DHA-80, odběrová hlava pro PM₁.
- Obr. 8: Cyklon pro separaci PM_{2,5} částic a držák pro 47 mm filtry.
- Obr. 9: Příklad sedmi exponovaných a jednoho neexponovaného filtru.
- Obr. 10: GC-MS.
- Obr. 11: Grafické znázornění hmotnostních koncentrací PM₁ a OC během vzorkování v zimě.
- Obr. 12: Grafické znázornění hmotnostních koncentrací PM₁ a OC během vzorkování v létě.
- Obr. 13: Hmotnostní koncentrace AM v zimě v ng.m⁻³.
- Obr. 14: Hmotnostní koncentrace AM v létě v ng.m⁻³.
- Obr. 15: Zpětná trajektorie dálkového transportu během zimního vzorkování.
- Obr. 16: Grafické znázornění průměrných koncentrací PAU v zimě a létě.
- Obr. 17: Závislost PAU na koncentraci organického uhlíku.
- Obr. 18: Grafické znázornění koncentrací analyzovaných hopanů v zimě.
- Obr. 19: Grafické znázornění koncentrací analyzovaných hopanů v létě.
- Obr. 20: Příklad chromatogramů analýzy hopanů (m/z 191) ze zimy a léta.
- Obr. 21: Grafické znázornění průměrných koncentrací monokarboxylových kyselin v zimě a létě.
- Obr. 22: Analyzované organické sloučeniny v aerosolové frakci PM₁ v Brně a Šlapanicích v zimě.
- Obr. 23: Analyzované organické sloučeniny v aerosolové frakci PM₁ v Brně a Šlapanicích v létě.
- Obr. 24: Korelace OC s PM₁.
- Obr. 25: Korelace PAU s OC.
- Obr. 26: Korelace AM, PAU, hopanů a OC s teplotou.
- Obr. 27: Korelace hopanů s PAU.
- Obr. 28: Korelace hopanů s AM a PAU s AM.

Příloha 3: Seznam publikací.

Křůmal, K.; Mikuška, P.; Večeřa, Z.: Zdroje, výskyt a analýza karboxylových kyselin v ovzduší. *Chemické listy*, 2009, roč. 103, č. 4, s. 277-283. ISSN 0009-2770.

Impakt faktor: 0,717 (rok 2009)

Křůmal, K.; Mikuška, P.; Vojtěšek, M.; Večeřa, Z.: Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Atmospheric Environment*, 2010, vol. 44, no. 39, pp. 5148-5155. ISSN 1352-2310.

Impakt faktor: 3,139 (rok 2009)

Vojtěšek, M.; Mikuška, P.; Večeřa, Z.; Křůmal, K.: Analysis of Water-Soluble Fraction of Metals in Atmospheric Aerosols using Aerosol Counterflow Two-Jets Unit and Chemiluminescent Detection.

Odesláno dne 8. 12. 2010 do *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.

Impakt faktor: 1,703 (rok 2009)

Příloha 4: Seznam konferenčních příspěvků.

Křůmal, K., Večeřa, Z., Mikuška, P.: Stanovení koncentračních spádů monoterpenů v lesních porostech. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2008*. Štrbské Pleso, 26. 11. – 28. 11. 2008, s. 165-168. ISBN 978-80-89275-14-4.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: PM1 and PM2.5 concentrations of monosaccharide anhydrides in big and small city. *European Aerosol Conference 2009*. Karlsruhe, 6. 9. – 11. 9. 2009 [online]. 2009 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na [www](http://www.gaef.de/EAC2009/): <http://www.gaef.de/EAC2009/>

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Analysis of metals in particulate matter and street dust at the industrial and traffic sampling sites in the Czech Republic. *European Aerosol Conference 2009*. Karlsruhe, 6. 9. – 11. 9. 2009 [online]. 2009 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na [www](http://www.gaef.de/EAC2009/): <http://www.gaef.de/EAC2009/>

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Analýza organických markerů ze spalování biomasy. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Čejkovice, 12. 11. – 13. 11. 2009, s. 17-18. ISBN 978-80-86186-20-7.

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Křůmal, K., Večeřa, Z.: Studium atmosférického aerosolu v Brně a Šlapanicích. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Čejkovice, 12. 11. – 13. 11. 2009, s. 15-16. ISBN 978-80-86186-20-7.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Koncentrace prvků v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v Brně a v Ostravě. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Čejkovice, 12. 11. – 13. 11. 2009, s. 23-24. ISBN 978-80-86186-20-7.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Koncentrace anhydridů monosacharidů v PM1 a PM2,5 ve velkém a malém městě. *Zborník konferencie Ochrana Ovzdušia 2009*. Štrbské Pleso, 25. 11. – 27. 11. 2009, s. 159-161. ISBN 978-80-89275-20-5.

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Vliv dopravy a průmyslu na chemické složení atmosférického aerosolu a pouličního prachu v Brně a Ostravě. *Zborník konferencie Ochrana Ovzdušia 2009*. Štrbské Pleso, 25. 11. – 27. 11. 2009, s. 128-130, ISBN 978-80-89275-20-5.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Analýza prvků v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu na vybraných lokalitách České republiky. *Zborník konferencie Ochrana Ovzdušia 2009*. Štrbské Pleso, 25. 11. – 27. 11. 2009, s. 170-171, ISBN 978-80-89275-20-5.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Concentrations of hopanes and steranes in large and small city in winter and summer season. *International Aerosol Conference 2010*. Helsinki, 29. 8. – 3. 9. 2010 [online]. 2010 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na [www](http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html): <http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html>

Mikuška, P., Křůmal, K., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Seasonal variations of concentrations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol. *International Aerosol Conference 2010*. Helsinki, 29. 8. – 3. 9. 2010 [online]. 2010 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na [www](http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html): <http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html>

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Spatial and seasonal variations of concentrations of metals in particulate matter and street dust in the Czech Republic. *International Aerosol Conference 2010*. Helsinki, 29. 8. – 3. 9. 2010 [online]. 2010 [citace 16. 1. 2011]. Dostupné na [www](http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html): <http://www.atm.helsinki.fi/IAC2010/abstracts/abstbook.html>

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., Křůmal, K.: Semi-continuous system for analysis of water-soluble fraction of metals in atmospheric aerosols. *Abstract Book: The 36th ISEAC International Symposium on Environmental Analytical Chemistry*. Rome, 5. 10. – 9. 10. 2010, p. 223, ISBN 978-88-8286-228-2.

Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Polyaromatické uhlovodíky, hopany a sterany v PM1 v Brně a Šlapanicích. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Praha, 18. 11. – 19. 11. 2010, s. 23-24, ISBN 978-80-86186-25-2.

Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z., Křůmal, K.: Analýza ve vodě rozpustné frakce kovů v atmosférickém aerosolu použitím semi-kontinuálního systému. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Praha, 18. 11. – 19. 11. 2010, s. 27-28, ISBN 978-80-86186-25-2.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Sezonní variace koncentrací kovů v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v Brně a Ostravě. *Sborník konference: Česká aerosolová společnost*. Praha, 18. 11. – 19. 11. 2010, s. 25-26, ISBN 978-80-86186-25-2.

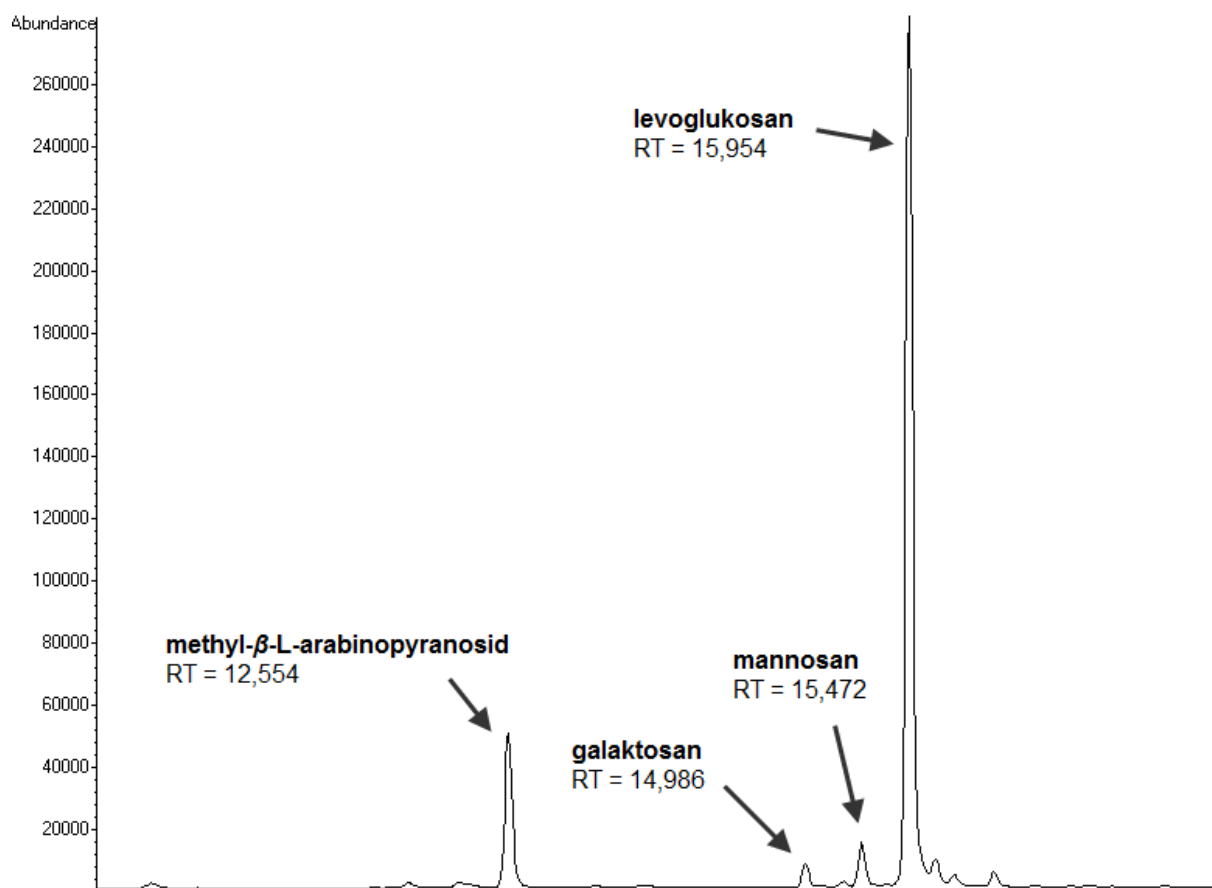
Křůmal, K., Mikuška, P., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Koncentrace hopanů a steranů ve velkém a malém městě v České republice. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2010*. Štrbské pleso, 24. 11. – 26. 11. 2010, s. 149-151. ISBN 978-80-970356-3-1.

Mikuška, P., Křůmal, K., Vojtěšek, M., Večeřa, Z.: Sezónní změny koncentrace anhydridů monosacharidů v PM1 a PM2,5 aerosolu. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2010*. Štrbské pleso, 24. 11. – 26. 11. 2010, s. 144-146. ISBN 978-80-970356-3-1.

Vojtěšek, M., Mikuška, P., Ličbinský, R., Adamec, V., Křůmal, K.: Sezónní změny v koncentracích kovů v atmosférickém aerosolu a v pouličním prachu v České republice. *Zborník konferencie Ochrana ovzdušia 2010*. Štrbské pleso, 24. 11. – 26. 11. 2010, s. 147-148. ISBN 978-80-970356-3-1.

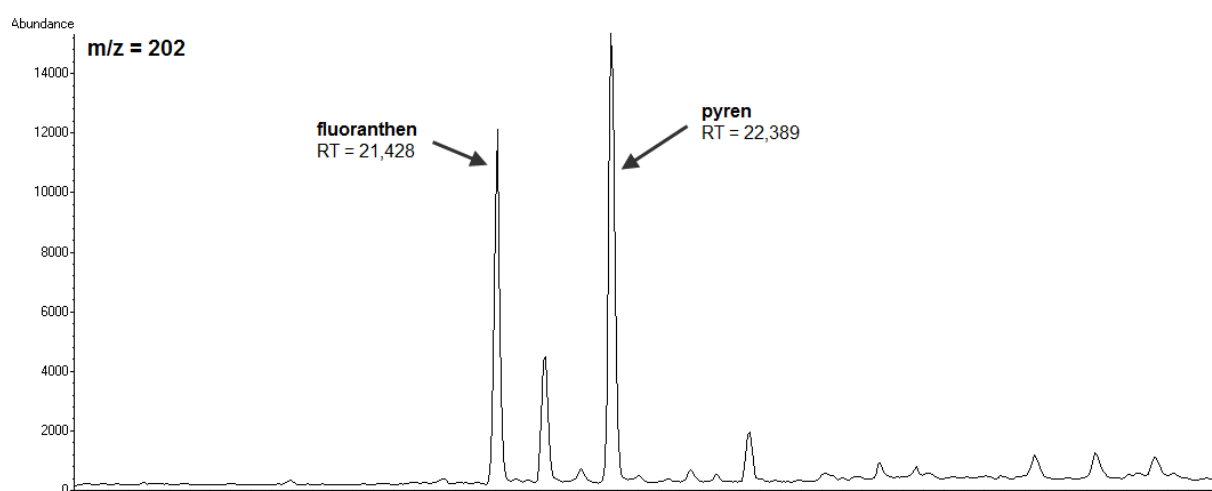
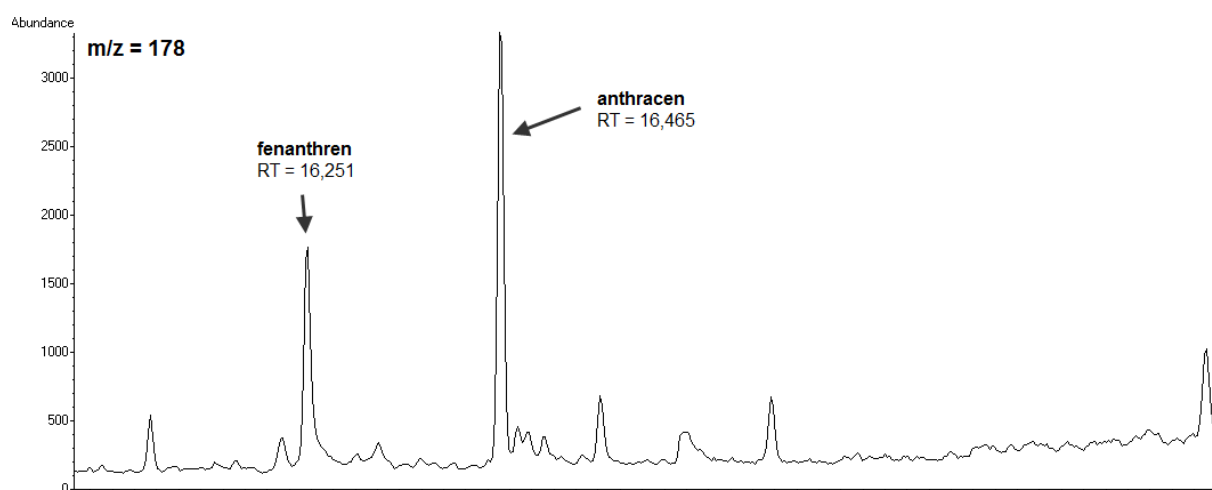
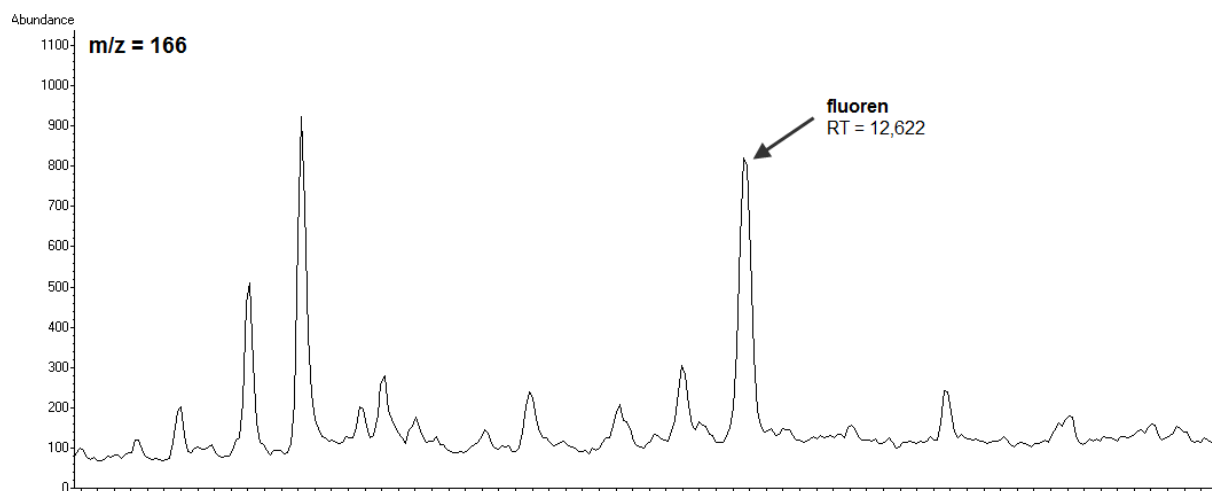
Křůmal, K., Večeřa, Z., Mikuška, P.: Monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas. *Studentská odborná konference Chemie a společnost 2010: Sborník abstraktů*. Brno, 3. 12. 2010, s. 155-160. ISBN 978-80-214-4213-9.

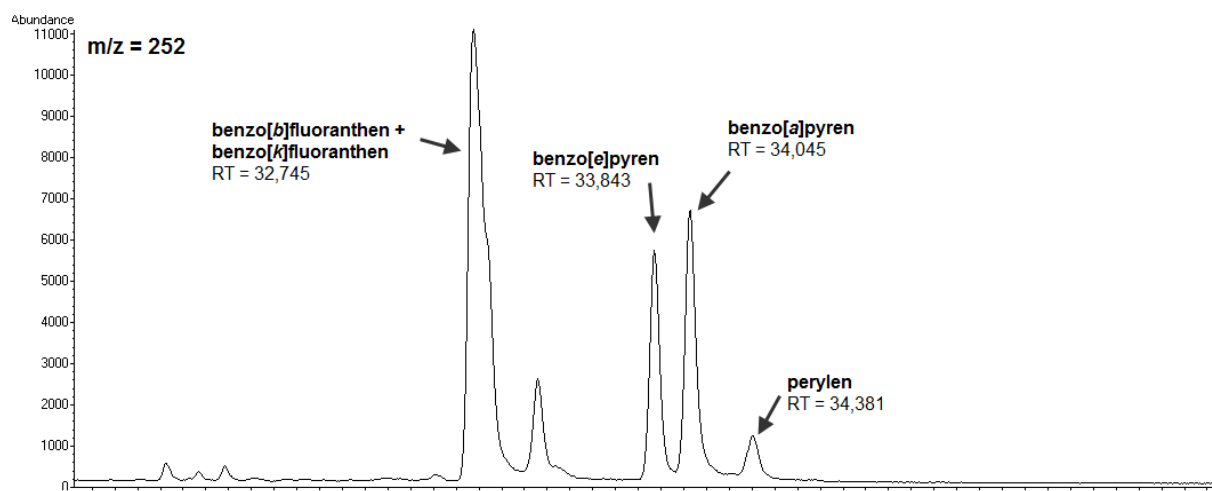
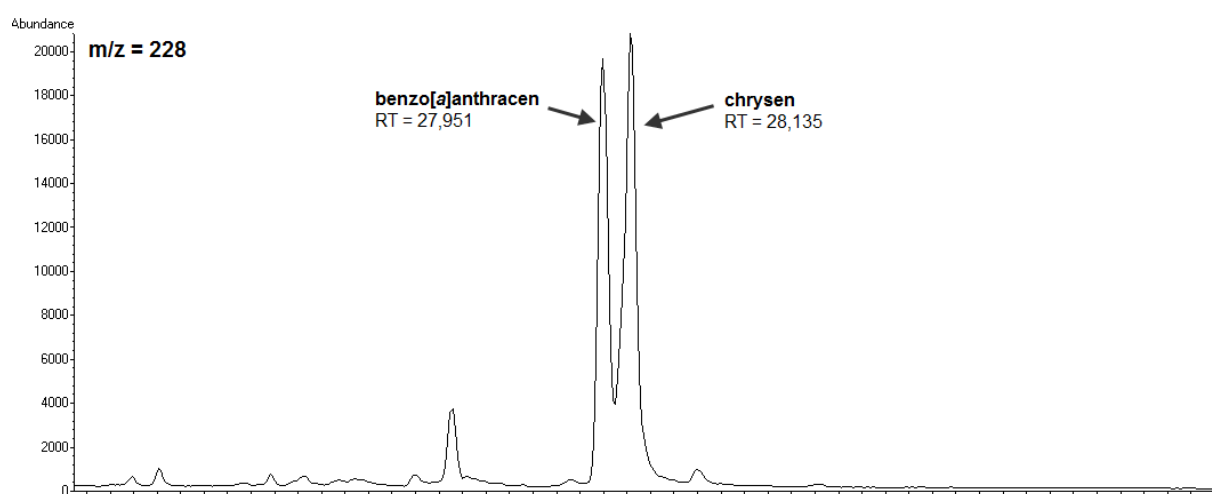
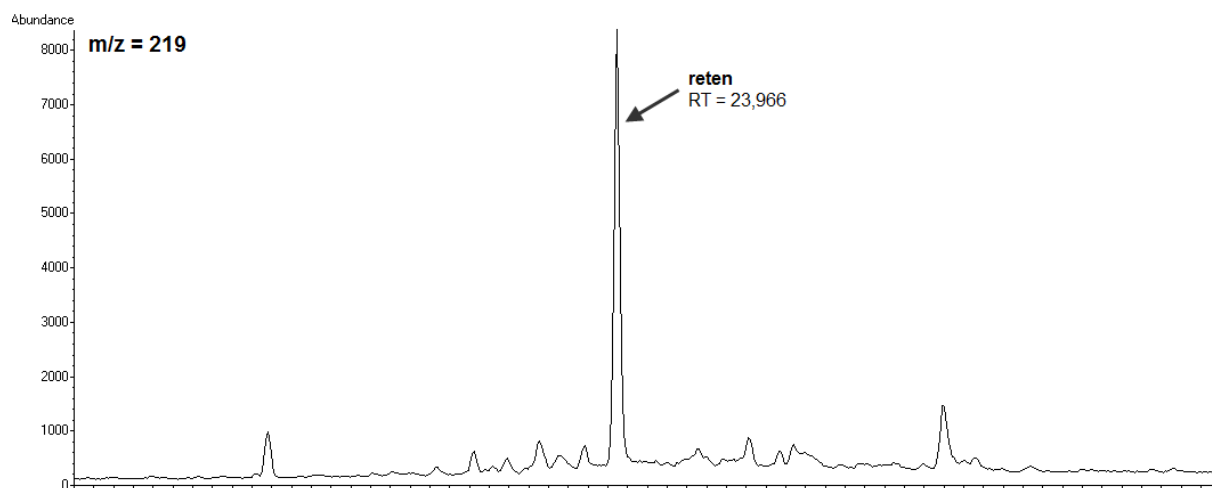
Příloha 5: Příklad chromatogramu z analýzy anhydridů monosacharidů.

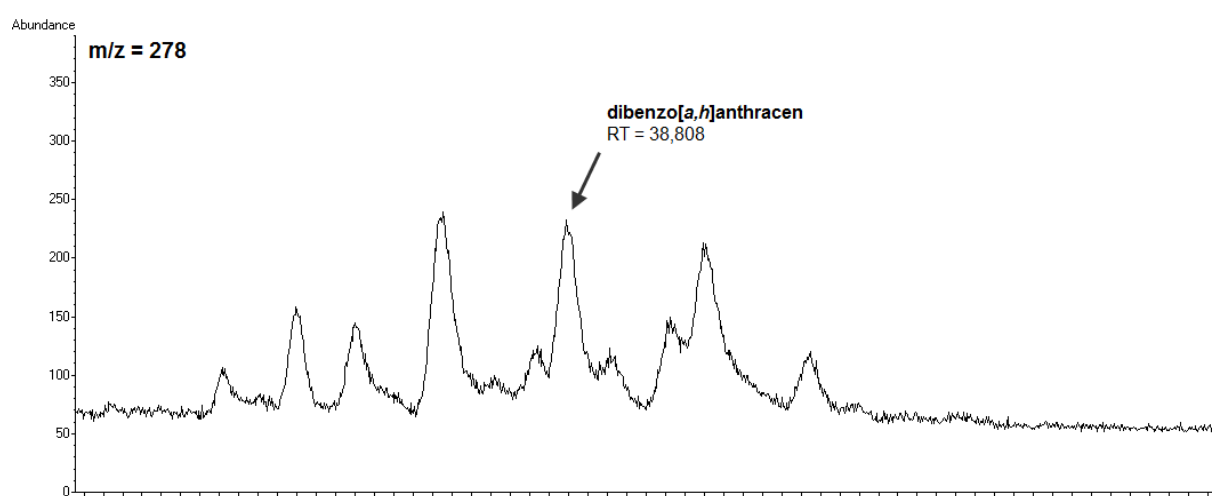
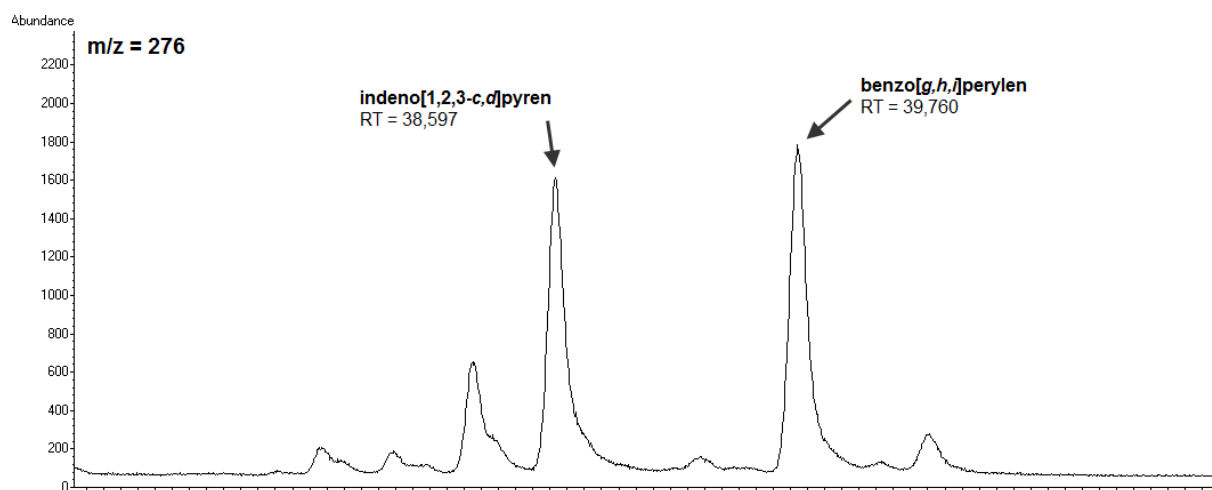


RT – retenční čas v minutách

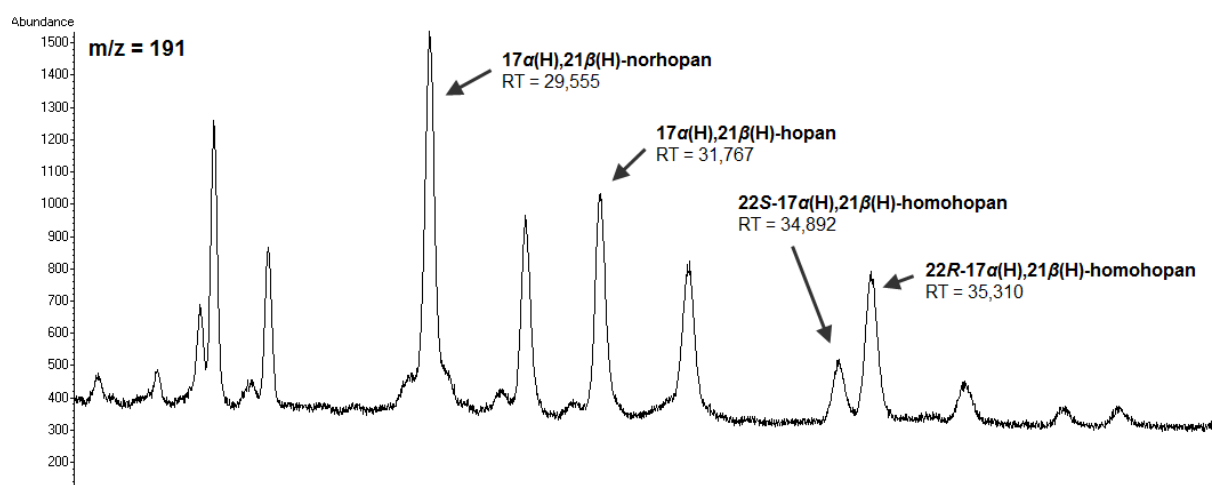
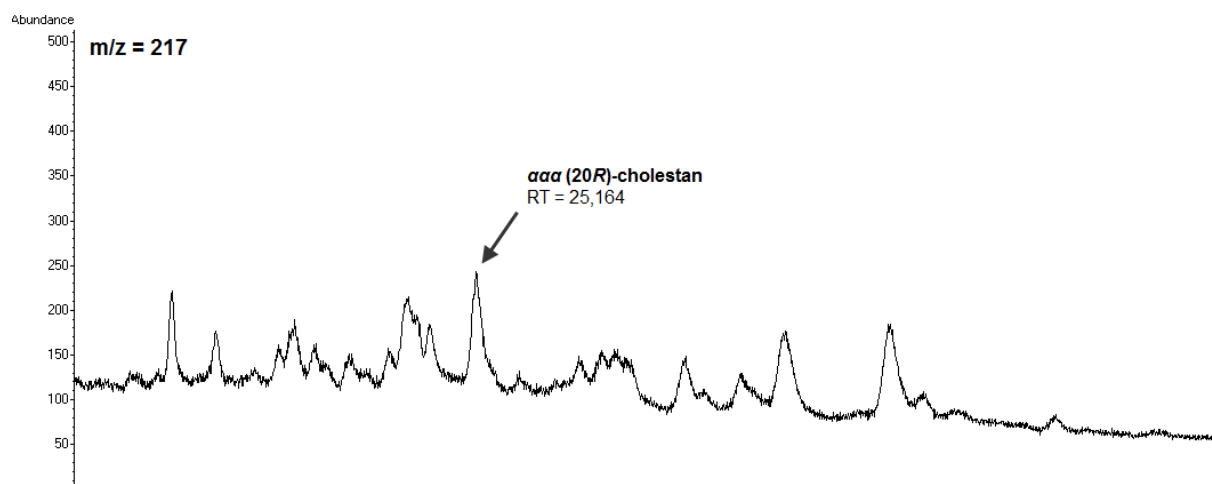
Příloha 6: Příklady chromatogramů z analýzy polyaromatických uhlovodíků.



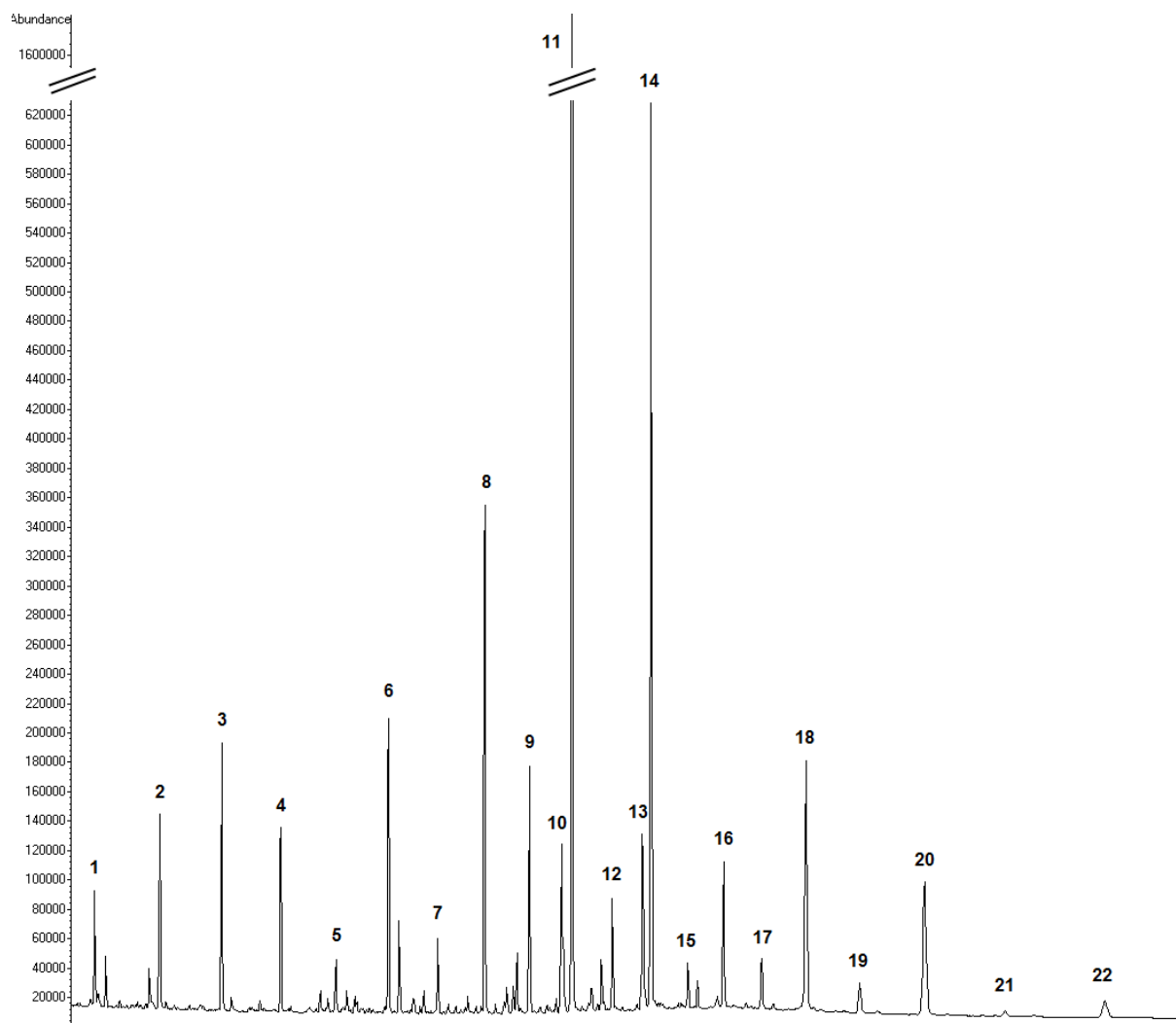




Příloha 7: Příklad chromatogramů z analýzy hopanů a cholestanu.



Příloha 8: Příklad chromatogramu z analýzy monokarboxylových kyselin.



Methylestery monokarboxylových kyselin

1	RT = 8,866	kyselina heptanová
2	RT = 11,433	kyselina oktanová
3	RT = 13,895	kyselina nonanová
4	RT = 16,210	kyselina dekanová
5	RT = 18,392	kyselina undekanová
6	RT = 20,458	kyselina dodekanová
7	RT = 22,431	kyselina tridekanová
8	RT = 24,278	kyselina tetradekanová
9	RT = 26,060	kyselina pentadekanová
10	RT = 27,383	kyselina <i>cis</i> -hexadec-9-enová
11	RT = 27,747	kyselina hexadekanová
12	RT = 29,390	kyselina heptadekanová

13	RT = 30,563	kyselina <i>cis</i> -oktadec-9-enová
14	RT = 30,927	kyselina oktadekanová
15	RT = 32,420	kyselina nonadekanová
16	RT = 33,840	kyselina ikosanová
17	RT = 35,209	kyselina heneikosanová
18	RT = 36,519	kyselina dokosanová
19	RT = 37,788	kyselina trikosanová
20	RT = 39,002	kyselina tetrakosanová
21	RT = 41,317	kyselina pentakosanová
22	RT = 43,674	kyselina hexakosanová